Ueber die Kontrolle und Herstellung von SACCHARIN

(Benzoesäuresulfinid)

Praktischer Wegweiser für Chemiker, Zollaboratorien, Apotheker, Drogisten, Physiologen, Aerzte, Kaufleute usw.

von

DR OSKAR BEYER
Ing. Chem.
ZÜRICH 7

Mit 12 Abbildungen

Rascher & Cie., Verlag, Zürich 1918

Vorwort.

In den Jahren 1879—1900 ist ziemlich viel über den künstlichen Süßstoff „Saccharin", dessen Namen der Firma A.-G. vorm. Fahlberg, List & Co. in Salbke-Westerhüsen a. d. Elbe als Wortmarke geschützt ist, in Patenten, Zeitschriften, Büchern usw. geschrieben worden. Die Literatur verstummte dann in der Folgezeit beinahe ganz. Erst der europäische Krieg 1914/19 hat veranlasst, dass sich infolge Zuckermangels, Regierungen sowohl als die Völker selbst nach einem „Zuckerersatz" umsehen mussten, als welcher Saccharin in erster Linie in Betracht kam, da es sich unter den synthetisch hergestellten chem. Präparaten als sozusagen unschädlich bei normalen Dosierungen erwies. Diese Feststellung hatte zur Folge, dass in Zeitungen und öffentlichen Erklärungen Männer der Wissenschaft die Völker über die Verwendbarkeit „künstlicher Süßstoffe" aufklärten. Unter diesen, wobei hiebei auch von Dulcin und Glucin Erwähnung getan werden kann, ist insbesondere das Saccharin zu grösserer technischer und wirtschaftlicher Bedeutung gelangt und wird heutzutage in grösseren Mengen nach praktisch erprobten Verfahren hergestellt und in den Handel gebracht.

Wohl habe ich in Auszügen und Patenten bereits Angaben über die Darstellung von Saccharin in der Literatur vorgefunden, allein für den praktizierenden Chemiker genügen dieselben nicht, da die notwendigen Einblicke im Interesse der Geheimhaltung des erprobten Verfahrens, welches in verschiedener Richtung von den publizierten Patentschriften erheblich abweicht, nur dem Fachmann und langjährigen Praktiker zugänglich sind.

Durch vorliegende Schrift soll auch der gebildete Laie in die Lage versetzt werden, eine Substanzkontrolle praktisch ausführen zu können und einen Einblick in das Wesen der Saccharinfabrikation zu erhalten. Dem Laboratoriums-Chemiker, Zollchemiker, Apotheker, Drogisten, Physiologen, Ärzte, Kaufmann und Konsumenten diene diese Schrift als Wegleitung und Ergänzung.

Zürich 7, im Juli 1918. Dr. Oskar Beyer.

Inhaltsverzeichnis.

Literatur, Publikationen, Erläuterungen.

Hauptliteratur:

Richter's Lexikon für Chemie, III. Auflage. S. 752, 755.
Beilstein, Handbuch der Organ. Chemie mit Ergänzungsband. Bd. II, S. 1296.
Chemisches Zentralblatt, Zentralregister.
Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie. Bd. II.
C. Cohn, die organischen Geschmacksstoffe 1914. Berlin.
Luegers Lexikon der Technik. (VII. Bd.)
Blücher's Auskunftsbuch für die chem. Industrie.
Wolfrum, Chem. Praktikum. S. 214.
Berichte der deutschen chem. Gesellschaft.
Bulletin de la société chimique de Paris.
American chemical Journal.
Chemiker Zeitung. Coethen. 1912. Nr. 87 und 89.
Schweiz. Chemikerzeitung, Zürich. 1917, Nr. 5.
Hagers Handbuch der pharmazeut. Praxis.
Virchow's Archiv für Aerzte.
Schmidt's Jahrbücher der gesamten Medizin.
Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie. Bd. VII. 1905—08.
Rosenthaler, Nachweis organ. Verbindungen. Stuttgart.
Herzog, Chem. Technologie, II. T. S. 505.
Lunge-Berl, Chem. Untersuchungsmethoden, Bd. III.
Buchheister, Drogistenpraxis.
Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel. 1903.
Sternberg, Physiologie des Geschmackes, Würzburg.
Schweiz. Rundschau für Medizin, 1916. Nr. 26.
Pharmazeut. Zentralhalle.
Annalen der Chemie. (Liebig's).
Beythin, Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung.
Röttger H., Nahrungsmittelchemie.
Ferd. Fischer, Handbuch der Chem. Technologie, Bd. II.
Meyer & Jakobson, Organ. Chemie. II. Bd. (I), S. 570.
Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation. 1894.
Zeitschrift für analyt. Chemie.
Zeitschrift für angewandte Chemie. 1896.
Thoms-Gilg, Nahrungsmittelchemie. S. 193.
Lebbin G., Chem. Untersuchungsmethoden.
Kühling, N-haltige o-Produkte. Berlin.

Vaubel, quantit. Analyse org. Verbindungen. Bd. II.
Dietrich, Pharmazeut. Manual.
Monatshefte für Chemie.
J. Moeller & Thoms, Realenzyklopädie der Pharmazie.
Bernatzik, Arzneimittellehre.
Loebisch, F. Neuere Arzneimittel. 1895.
Allgem. med. Zentralzeitung. 1887, 75.
Therapeut. Monatshefte. 1889. S. 233; 1890; 46, 299.
Gehe Kodex 1910.
Fahlberg & List, Saccharin, Salbke-Westerhüsen. 1893.
Stutzer R., das Fahlberg'sche Saccharin. 1890.
Kossowicz; Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie.
Schmid, Pharmaceut. Chemie (1901).
Bujard-Baier, Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker (1900).
Hell, Pharmazeut. Techn. Manual.
Handwörterbuch der Naturwissenschaften. Bd. IX. S. 857 (Jena).
Bekurts, Jahresbericht der Pharmacie 1915. S. 370.
Fischer Bernh., Die neueren Arzneimittel (1894) S. 198.
Abderhalden, Biochem. Handlexikon, Bd. I. S. 232—235.
v. Hegemark, Das österreichische Süßstoffmonopol, Wien 1918.

Detailliteratur:

(Uebersicht 1880—1891).

C. Fahlberg, American Chemical Journal. Vol. I. p. 170 und Vol. II. p. 181. 1879/80.
C. Fahlberg & J. Remsen, American Chemical Journal, Vol. I. p. 426 und Vol. II. p. 135. 1880/81.
Remsen & Hall, American Chemical Journal. Voll. II. p. 135, 1880/81.
Fahlberg & List, Saccharin. Leipzig 1885.
A. Stutzer, Saccharin. Prüfung seines chemisch-physiologischen Verhaltens. Deutsch-amerik. Apothekerzeitung. Nr. 14, New-York 1885.
Fischer & Rabow, Therapeutische Monatsberichte. Nr. 10 p. 395. Berlin 1885.
A. Mosso, J. Aducco u. U. Mosso, Esperienze fisiologiche intorno allazione della Sulfinide benzoica. Archivio per le scienze mediche. Vol. IX. Nr. 22. pag 415. Torino 1885.
Zeitschrift für die Rübenzuckerindustrie. 1885: p. 1112. 1886: p. 543, 852, 949. 1887: p. 949. 1888: p. 73, 256.
American Chemical Review. Vol. V. Nr. 4. p. 89. Chicago 1885.
E. Salkowsky, Ueber das Verhalten des sogen. Saccharin im Organismus. Virchow's Archiv für patholog. Anatomie und Physiologie und für klinische Medizin. Vol. 105. p. 46. Berlin 1886.
V. Aducco & U. Mosso, Untersuchungen über das physiologische Verhalten des Benzoësäure-Sulfinid. Leipzig 1886.
V. Aducco & U. Mosso, Ueber die therapeutische Wirkung des Saccharin. Archives italiennes de Biologie. Tom. VII. Fasc. II. Rome 1886.

E. Leyden, Ueber Saccharin. Deutsche medizin. Wochenschrift. Berlin 1886.
Denkschriften des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches an den Reichskanzler Fürsten von Bismarck vom 15. November 1886, 8. Juni und 20. Dezember 1887, 22. August 1888, 12. Januar 1889.
Sir Henry Roscoe, Royal Institution Lecture. April. London 1886.
A. Mosso: Applicazione terapeutiche della Sulfinide Benzoica. Gazetta della chimiche. Torino 1886.
Rundschau für Pharmacie. II Sem. XI. Jahrg. Nr. 39. 1886.
Pharmaceutische Zentralhalle. Nr. 51. Jahrg. VI. Dresden 1886.
Chemiker Zeitung. Nr. 17. Jahrg. X. Köthen 1886.
Pharmaceutische Post. Nr. 14. Jahrg. XIX. Wien 1886.
American Analyst. New-York. 1. May und 1. Juli 1886.
Uhland's Versuchsstationen. Nr. 5. Leipzig 1886.
British Medical Journal. London. 18. Februar 1886.
Wettendorfers Spiritus-Industrie. Nr. 87. Jahrg. IV. Leipzig 1886.
Scientific American. 7. August 1886.
Rundschau für die Interessen der Pharmacie. XII. Jahrg. Prag 1886.
Tellus, Medizinische Zeitschrift. Nr. 4. Warschau 1886.
Protokoll des Vereins für innere Medizin. April. Berlin 1886.
Berichte der deutschen Zuckerindustrie. IX. 24. Berlin 1886.
Fahlberg, List & Co., Saccharin (Benzoësäure Sulfinid). Salbke a/E. 1887.
Fahlberg, List & Co., Saccharin und Saccharinpräparate. Salbke a/E. 1887.
H. Van Heurck, Nieuw Tijdschr. voor de Pharmac. in Nederl. XX. p. 328. Amsterdam 1887.
E. Stadelmann, Mitteilungen aus der Heidelberger medizinischen Klinik. Heidelberg 1887.
Kohlschütter & Elsasser, Therapeutische Monatshefte. p. 356. Berlin. 1887.
Schmiedberg, Grundrisse der Arzneimittellehre. p. 187. 2. Aufl. 1887.
F. Lutze, Pharmaceutische Saccharinpräparate. Berlin 1887.
Hager, Pharmaceutische Zentralhalle. XXVIII. Nr. 29. 1887.
Limbeck, Medizinische Wochenschrift. XII. 23. Prag 1887.
C. Schmidt, Repertor. der analytisch. Chemie. 438. 1887.
M. Abeles, Wiener medizinische Wochenschrift. Nr. 24. Wien 1887.
Barron Harvey's & Co., Soluble sweet coated Pills. London 1887.
Pollatscheck, Zeitschrift für Therapie, Nr. 9. 1887.
B. Fischer, Pharmaceutische Zeitung. p. 71. 1887.
Th. Clemens, Allgemeine medizin. Zentralzeitung. p. 75. 1881.
Liebreich & Langaard, Kompendium der Arzneiverordnung. Berlin 1887.
Th. Nevinny, Saccharin. Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins. Nr. 31—36. Wien 1887.
Noyes, American Chemican Journal. VIII. p. 176. 1887.
Remsen & Palmer, American Chemical Journal. VIII. p. 223. 1887.
Fahlberg & List, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. XX. p. 1596. Berlin.

Remsen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XX. p. 2274. Berlin.
C. Fahlberg: The new sweet product from Coal-tar. London 1887.
Wilson, Salamon & Co., Saccharin. 300 times the sweetening power of cane sugar. London 1887.
H. Eckenroth, Pharmaceutische Zeitung. XXXII. Nr. 84. p. 599. 1887.
Allgemeine Wiener medizinische Zeitung. XXXII. Jahrg. Nr. 5. Wien 1887.
Wiener medizinische Wochenschrift. Nr. 24. Wien 1887.
British Medical Journal. London 15. Oktober 1887: p. 296. 1888: 1223.
Medical Press. London 1887 (in verschiedenen Leitartikeln).
Medical Circulair and Press London 1887.
The Provincial Medical Journal. London-Leicester. 1. Nov. 1887.
Therapeutische Monatshefte. Oktober. Berlin 1887.
Deutsches Archiv für klinische Medezin. Band 41. p. 178. 1887.
Journal de Pharmac. et Chimie. p. 216, 1887: p. 292, 515, 1888.
Pharmaceutische Zeitschrift für Russland. Nr. 26. Riga 1887.
Chemisches Zentralblatt. p. 568. 1887.
J. Worms, Journal des Fabricants de sucre. Paris, 18. avril 1888.
J. Worms, Bulletins de l'Acad. de Médecine. p. 139 u. 219. Paris 1888.
Fahlberg, List & Co., Zur Frage der Unschädlichkeit des Saccharin. Salbke a/E. I. u. II. Teil 1888, III. Teil 1889, IV. Teil 1890.
Mercier, Bellet. et Mem. de la Société de Méd. prat. Paris 1888.
Bruylants, Journal de Pharmacie et de Chimie. XVIII. p. 292. 1888.
Ogier: Journal de Pharm. et de Chim. XVIII. p. 81.
Dujardin-Beaumetz, Journal de Pharm. et de Chim. XVIII. p. 81.
J. Hedley, Therapeutische Monatshefte. p. 144. Berlin 1888.
Const. Paul, Bulletins de l'Académie de méd. Paris, 10 Juille. 1888.
Fragner & Schreiber, Pharmaceutische Post. Nr. 46. Wien 1888.
Rapport du Comité d'hygiène et de salubrité de la Seine. Paris, Juin 1888.
Rüger, Reclam's Zeitsch. für öffentl. und priv. Hygiene „Gesundheit". Nr. 16. XIII. Jahrg. 1888.
Degoix, Petit médecin des familles. p. 887. Paris 1888.
de Pietra-Santa, Journal d'Hygiène. Nr. 615, 617. Paris 1888.
Bulletin de l'Académie de médecine en Belgique. Bruxelles 1888.
F. W. Pawy, Saccharine. A vindication. Lancet 3. Nov. London 1888.
Stevenson and Wooldridge, Saccharin. Lancet. p. 958. London 1888.
James Little, Ueber die Fähigkeit des Saccharin bezügl. Verhütung ammoniakalischer Gährungen im Urin bei chronischer Cystis. London 1888.
T. Lauder-Brunton, Pharmacology Therapeutics and Materia medica. London 1888.
Attfield, Pharmacopoëa. Britannica. London 1888.
Macnaughton Jones, Medical Press. London 1888.
Hury Fenwick, Ueber den Wert der neueren Mittel in der Geschlechts- und Harn-Pharmacopoëa. London 1888.
John Dougall, Saccharin. London 1888.

H. Haike, Zur Verwertung des Saccharin. Deutsch. med. Wochenschrift Nr. 45. Berlin 1888.
Girard, Référat de la séance de la Société de Médecine et d'Hygiène. Genf 1888.
Michaelis, Die neueren Arzneimittel. p. 138—141. Waldenburg 1888.
Compte-rendu des décisions du Conseil supérieur d'Hygiène de la Hollande. Amsterdam, 20. Dez. 1888.
Riche, Journal de Pharmacie et de Chimie. XIV. p. 205, 376. Paris 1888.
Wolf, Schm. Journ, B. 213. p. 28. — Therap. Gazette. 3. Ser. II. Heft. p. 443. 1888.
Baron v. Lühdorf: Winke für Zuckerkranke. Hamburg 1888.
Kohlschütter und Elsasser, Deutsch. Archiv für klin. Medizin. B. 46, 1888.
Wilson, Salamon & Co., A. Vindication of Saccharin. London 1888.
Ch. Kügler, sur la Saccharine. Bulletins de la Soc. de Thérapeutic. Paris. 11 Janv. 1888.
M. Gerard, La Saccharine ou sucre de houille. Revue scientifique. No. 1. Paris 1888.
de Thierry, La Saccharine. Revue des sciences. p. 97. Paris 1888.
Av. Pollacsek, A Saccharin alkalmazása Diabetes millitusnàl. Orvosi Hetilap. Budapest 1888.
H. von Heurck, La Saccharine de Fahlberg. Anvers 1888.
Wiener Medizinische Presse. Nr. 43 und 18. Nov. Wien 1888.
Breslauer Aerztliche Zeitschrift. Nr. 3. Breslau 1888.
The Lancet. June 9. 16. 1886; 6. June 1889.
Progrès Médical. 24 Juillet. Paris 1888.
Wekbl. von het Neerl. Tijdschr. v. Genesk. Nr. 25. Rotterdam 1888.
Chemisches Zentralblatt. p. 236, p. 1401. 1888.
Bulletin assoc. chim. Paris. 5. Nov. 1888.
Farmaceutisk Tidskrift. Nr. 1. Stockholm 1888.
A. Stift, Ueber einige Eigenschaften des Saccharin und dessen Einfluss auf verschiedene Fermente. Oesterr. ungar. Zeitschr. für Zuckerindustrie und Landwirtschaft. Heft I—IV. Wien 1889.
B. Fischer, Die neueren Arzneimittel. 3. Aufl. p. 110. 1889.
P. Mercier, Studie über Saccharin, dessen antiseptisch. Eigenschaften und über das lösliche Saccharin als Süßstoff. Paris 1889.
E. Gans, Untersuchungen über den Einfluss des Saccharin auf die Magen- und Darmverdauung. Berl. Klinische Wochenschrift. Nr. 13. Berlin 1889.
Fr. Sarcey, La Saccharine jugée par Francisque Sarcey. XIXme Siècle. Paris 1889.
A. Petschek & Zerner, Ueber Saccharin. Zentralblatt für die gesamte Therapie. Heft VI. Wien 1889.
Fournès, Die Behandlung der Diabetes. Journal d'Hygiène. Nr. 664. p. 278. Paris 1889.
Const. Paul, Journal officiel. Paris, 5 Août 1889.

W. Jaworski & J. Rosenzweig, Klinische Untersuchungen und Erfahrungen über das Saccharinnatrium. Przeglad Lekarski. Nr. 40—43. Krakau 1889.

Dante Torsellini, La saccarina nella alimentazione. Milano 1889.

A. J. Caro, Revue internat. scientif. et populaire des falsifications. 15 Mars 1889.

Das Saccharin, seine Eigenschaften und Bedeutung. Pharmaceutische Zeitung. Nr. 10. Berlin 1889.

Journal de Médecine de Paris. Nr. 6, 7 und 9. Paris 1889.

L. Morgenstern, Saccharin im Haushalte und für den Krankentisch. Eine Studie nebst 100 Koch-, Back- und Konserve-Rezepten. Magdeburg 1890.

Das österreichische Sanitätswesen. Organ für die Publikationen des K. K. Obersten Sanitätsrates. Nr. 9, 10 und 11. Jahrg. XI. Wien 1890.

Fr. Jessen, Zur Wirkung des Saccharin. Archiv für Hygieine. p. 64—80. München 1890.

K. B. Lehmann, Zur Saccharinfrage. Archiv für Hygieine. Band X. Heft I. München-Leipzig 1890.

H. Paschkis, Beiträge zur Kenntnis von der Wirksamkeit des Saccharin. Wiener medizinische Wochenschrift. 40. Jahrg, Nr. 9 und 10. Wien 1890.

Fr. Strohmer, Oesterr.-Ungar. Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie. Heft 150. Wien 1890.

René Vermandère, Histoire populaire de la Saccharine. Anvers 1890.

C. Kornauth, Studien über das Saccharin. Die landw. Versuchs-Stationen. Bd. 38. Berlin 1890.

O. Wolf, Kontra Karlsbad. Heidelberg 1891.

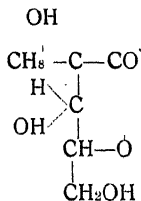
S. Hirschfeld, Ein Beitrag zur Saccharinfrage. Inaugural-Dissertation. Erlangen 1891.

Wilson Salamon & Co. Lim., The advantages of Saccharin in the manufacture of Aerated Waters, Cordials etc. London 1891.

1. Einleitung.

(Geschichte.)

Die Süsstoffe haben schon vor Beginn unserer Zeitrechnung (also vor Christi Geburt) eine gewisse Rolle in der Kulturgeschichte orientalischer Völker, insbesondere der alten Inder, gespielt und es wurde damals schon ihrer Gewinnung und Veredlung grosse Aufmerksamkeit geschenkt. Der Name Saccharin ist indirekt entstanden aus Sakkara=Zucker, womit in der altindischen Sprache der Rohrzucker seine Bezeichnung erhielt. Im Jahre 1879 machte dann der Franzose Peligot davon Gebrauch, indem er mit erwähntem Namen chem. Körper bezeichnete, die bei Einwirkung von Basen (Kalkhydrat) auf gewisse natürliche Zuckerarten (invertiertem Rohrzucker) erhalten werden, wobei z. B. nach Kiliani (Ber. 15 [1882] S. 2954) das Lakton der Glykosaccharinsäure

```
        OH
        |
  CH3 — C — CO
  H     |    |
    > C      |
  OH    |    |
       CH — O
        |
       CH2OH
```

(bitter schmeckende, rhomb. Prismen mit einem Schmelzpunkt von 160—161 Grad C.) entsteht. Die Arbeiten über Peligot's Saccharin sind in dem Compt rend. 1879, Bd. 89, Nr. 22; Z. Bd. 30, S. 50 und 809; Z. Bd. 38, S. 1111 notiert, haben aber hier kein weiteres Interesse. Als eigentliche Entdecker des hier eingehender zu besprechenden Süsstoffes, des Benzoesäuresulfinids bezeichnet die Geschichte C. Fahlberg & Ira Remsen. Diese beiden Chemiker hatten sich die Aufgabe gestellt, die bis dahin noch unbekannte o-Sulfaminbenzoesäure darzustellen. Die Untersuchungen wurden an der John Hopkins University zu Baltimore (U. S. A.) im Jahre 1879 durchgeführt. Als Fahlberg eines Tages

Brot genoss, fiel ihm der stark süsse Geschmack desselben auf. Da es nicht unmöglich erschien, es könnte dieser enorm süsse Geschmack vielleicht von seinen neu im Laboratorium hergestellten Präparaten herrühren, versuchte er dieselben und fand hierbei seine Vermutung bestätigt. Der erwartete Körper, die o-Sulfaminobenzoesäure blieb aus, an dessen Stelle hatte sich, wie die Analyse zeigte, dessen Anhydrid gebildet, die Anhydrosulfaminbenzoesäure, die süssen Geschmack aufwies. (Siehe Ber. 12,469; Ber. 20, 2274, 2929 [1879] und Americ. Journal 1879, Bd. 1, S. 170; 1880, Bd. 2, S. 181, dann ferner Americ. Journal 1880 Bd. 1, S. 426; 1881, Bd. 2, S. 135; dann Remsen und Hall, ebenda 1880/81, Bd. 2, S. 135).

Fahlberg erkannte nun sofort den techn. Wert seiner Entdeckung und gab diesem eigentümlichen Körper den Namen „Saccharin“, den er offenbar direkt dem lateinischen Namen Saccharum = Zucker, entnommen hat. Später nahm er ein Patent und Wortschutzrecht, im Jahre 1884 kam bereits das erste Saccharin in New-York in den Handel und wurde in den Zeitungen dafür Reklame gemacht. 1885 war bereits der Süßstoff in einer Ausstellung in London als „Zuckerersatz“ anzutreffen (Flugschrift von Fahlberg & List ebenda). Im selben Jahre noch gründete Fahlberg mit Adolf List, die 1886 gebaute, Saccharinfabrik Fahlberg & List in Salbke-Westerhüsen a. d. Elbe, die jetzt noch floriert unter dem heutigen Namen Saccharinfabrik A.-G., vorm. Fahlberg, List & Co., und in welcher heute das vom Staate konzessionierte Saccharin hergestellt wird, welche sich durch angegliederte Betriebe, die die Verarbeitung von Nebenprodukten bezwecken, bedeutend vergrössert hat.

Im ferneren sind dann in Deutschland bis anno 1899 weitere 5 Fabriken (z. B. v. Heyden in Radebeul entstanden), die bis 1902 jährlich zunehmend, zirka 190,000 kg Saccharin produzierten, was zirka 104,000,000 kg Zucker entsprechen würde (1895: 32,528 kg S.). Als dann im Jahre 1903 in Deutschland das Süßstoffgesetz in Kraft trat, wurde nur die Fabrik Fahlberg & List allein mit der Konzession betraut, die andern jedoch vom Staate angemessen entschädigt. (Entschädigung: 6faches eines Jahresgewinnes im Durchschnitt, Gewinnhöhe als 4 Mark pro kg ein-

gesetzt, die Beamten erhielten aus der Fabrikentschädigung 6 Monatslöhne ausbezahlt). In der Schweiz war die erste Saccharinfabrik in Brugg, dann folgten Sandoz in Basel, Givaudan in Genf, von Heyden in Nidau bei Biel, Chemische Industrie „Hardau" in Zürich etc. (Die Fabrikation von Saccharin ist in der Schweiz derzeit nicht unter Staatskontrolle.)

Weitere diesbezügliche Angaben sollen im Handelsteil noch erwähnt werden.

Saccharin Synonyma: Saccharine, Antidiabetin (franz.) Glusidum und Gluside (engl.), Benzoezuursulfinide (holl.), Agucarina, Benzol—1—Carbonsäure—2—sulfonsäureimid, Anhydroorthosulfaminbenzoesäure, Benzoesäuresulfinid, Garantose, Glucuosimid, Glycophenol, Glycophenin, Glycosin, Saccharinol, Saccharinose, Saccharol, Saccharum artificiale, Steinkohlenzucker, Toluolsüss, Sucrin, Zacherine, Sucre de nouille, Süßstoff Hoechst- oder Sandoz, Sulfinid absolut, Sykose, Kunstzucker, Zuckerin, Monnets Süßstoff, Sykosin, Sucolo, Sykofe, Hydrazucker, Sykorin, Saccarina, Sukkerin, Sugerol, Sucrine, Zuckerersatz.

Saccharin Natriumsalz: Kristallose, Cristallose, Zuckerose, Kristallsaccharin, Saxin, Sweetol, (flüssig) Kristallose Heyden, Sacch. soluble, lösl. Saccharin.

Saccharinammonsalz: Sucramin.

Methylsaccharin: Sugarine.

Bitterstoffe, die in Saccharin rückverwandelt werden können: Orthosäure = ortho-Sulfamidobenzoesäure. Amerol Heyden: o-Sulfamidobenzoesäureester.

Dextro-Saccharin: Saccharinglucosegemisch.

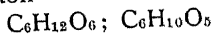
Nicht Saccharinähnliche Süßstoffe: Dulcin oder Sucrol, Glucin (200fach süss).

Es erübrigt sich hier noch in der Einleitung 2 Begriffe zu präzisieren, die sowohl von der Wissenschaft als auch von der Gesetzgebung anerkannt werden.

Die chemische Wissenschaft bezeichnet als „künstliche Süßstoffe" einheitliche, chemisch gut definierbare Substanzen, bei welchem beim Genuss derselben, süsser Geschmack empfunden wird, das heisst chem. Reizungen der lebenden Substanz des Geschmackorgans eintreten.

Das „Gesetz“ versteht unter obiger Bezeichnung solche chemische Substanzen, die nicht in die Gruppe der Kohlehydrate eingereiht werden können, die ferner wohl als Süssmittel Verwendung finden, so wie Rohr- oder Rübenzucker, denen aber jedoch jeder Nährwert abzusprechen wäre, wie dies beim hier zu beschreibenden „Kunstzucker“ der Fall ist.

Um Verwechslungen in der chemischen Nomenklatur vorzubeugen, wurden dann die organischen Süßstoffe in 2 Klassen eingeteilt, nämlich in stickstoffreie und stickstoffhaltige Produkte. Die ersterwähnte Gruppe bezeichnet man heute als eigentliche Zuckerarten oder natürliche Kohlehydrate (Verbindungen mit 6 oder einem Vielfachen von 6 Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff

$$C_6H_{12}O_6;\ C_6H_{10}O_5$$

wie Traubenzucker, Fruchtzucker, Rohrzucker, Milchzucker, Stärke, Dextrin, Cellulose etc.) die letztgenannte als „künstliche Süßstoffe“, wie Saccharin, Dulcin, Glucin.

Es gibt nun allerdings unter den organischen und anorganischen Substanzen eine grosse Anzahl süss schmeckender Stoffe, die schon durch ihren lateinischen oder griechischen Wortstamm (Dulcin, Glycerin, Glycol; oder dann Bleizucker, Berylliumsalze, Alaun) süsslichen Geschmack ahnen lassen, immerhin hat bis heute die chemische Forschung keinen süsser schmeckenden Körper zu Tage gefördert, als das Benzoesäuresulfinid, von welchem hier insbesondere im Folgenden die Rede sein soll.

2. Physiologie des Geschmackes.

Da das Saccharin insbesondere durch seine geschmacklichen Eigenschaften zu so grosser Bedeutung gelangt ist, möge es dem Verfasser dieser Schrift gestattet sein, den Leser mit einigen Erfahrungsgrundsätzen auf dem Gebiete der Physiologie des Geschmackes vertraut zu machen.

Die Geschmacksempfindung setzt sich in der Hauptsache aus drei Qualitäten von drei Sinnen (heutige Sinneseinteilung: 1. Gesicht, 2. Gehör, 3. Hautsinn, 4. Innerer Tastsinn oder kinästhetische Empfindungen [beim Gewichtheben] 5. Gleichgewichtsinn [beim Laufen] 6. Geschmack, 7. Geruch, 8. Gemeinsinn oder Organempfindungen [Hunger]) zusammen, dem Geruch-Geschmack-und Hautsinn, wobei erstere zwei in Kombination eine Art chemischen Sinn ergeben, der uns hier speziell interessieren möge.

Bei der Beurteilung einer Schmackhaftigkeit irgend eines Lebens- oder Genussmittels spielt die richtige Mischung desselben (und dies gilt auch hier bei Süßstoffen) die wesentlichste Rolle. Weder Reinheit, noch Analyse der Genussmittel geben den Ausschlag für den Genuss selbst, sondern nur deren Komposition, oder anders ausgedrückt die mechanischen Mengenverhältnisse. Gerade die unreinen Schmeckstoffe ergeben den oftmals mehr gewürdigten Beigeschmack, der den Wohlgeschmack erhöht. Natur-reiner Zucker aus Rübensaft ist weniger wohlschmeckend als solcher aus Zuckerrohr, welcher zufolge seines Gehaltes angenehm riechender, natürlicher Beimischungen besser schmeckt. Ein anderes Beispiel bietet das Vanillin. Reines Kunstvanillin vermag uns bis heute nicht alles als Gewürz im Geschmack zu ersetzen, was uns durch die aromatisch riechende Vanilleschotte in harmonischer Mischung geboten wird. Die Natur arbeitet beim Aufbau natürlicher Genuss- und Nährmittel nach bestimmten Zahlenverhältnissen, die nur je nach den Bodenverhältnissen oder dem Klima etwas voneinander abweichen. Versucht man nun dieses Zahlenverhältnis durch einen Eingriff in den Chemismus des Moleküls zu stören, so geht oftmals der Geschmack gerade ins Gegenteil über. Diese Erscheinung beobachten wir direkt auch beim Saccharin, welches durch zweckmässig gewählte chemische Agentien in einen Bitterstoff umgewandelt werden kann (cachiertes Saccharin), der sich seinerseits dann durch anderweitige Eingriffe in den Süßstoff zurückverwandeln lässt. Um einen richtigen Geschmackseindruck bei Süßstoffen zu hinterlassen, werden denselben zweckdienlicherweise Bitterstoffe beigegeben (in der Parfümerie der Moschus). Diese dürfen allerdings keine chemischen,

sondern nur geschmackliche Veränderungen bewirken (keine Neutralisationen). Bekannt ist die Zugabe von schwachen Säuren zu süßstoffhaltigen Lösungen (Zitronensäure, Essigsäure, Kohlensäure, Weinsäure oder andere natürliche oder künstliche Fruchtsäuren, Aromas etc.). Verfasser hat selbst zu beobachten Gelegenheit gehabt, dass das gewöhnliche Mass von Saccharin (0,015 gr in Linsenform mit Bicarbonatnatrium gemischt) zum Versüssen von bestimmten Sorten Schwarzthee nicht mehr ausreichte (auch andere Beobachter bestätigten dies) als der Thee stärker genossen oder zu demselben Zitronensaft zugefügt wurde. Durch Wasserzusatz konnte jedoch der süsse Geschmack wieder erreicht werden, das richtige Mengenverhältnis war demnach wieder hergestellt. Diese Tatsachen lehren uns, dass die Süßstoffe mit andern sauren oder bitteren Stoffen so gemischt werden müssen, dass die Mischsubstanzen zeitlich zusammen wahrgenommen werden (man vergleiche auch Chinin mit Saccharin). Nicht unerwähnt möge hier bleiben, dass auch die Temperatur des Lösungsmittels zu berücksichtigen ist, um einen Genusseffekt zu erhöhen. Kalte Süßspeisen sind angenehmer und erfrischender als warme, umgekehrt schmeckt (dies ist zwar individuell) ein warmer Kaffee besser als ein kalter.

Berücksichtigen wir endlich die Quantität einzunehmender Süßstoffe, so ergibt sich als Grundsatz: in geringer Dosis erregen dieselben den Appetit aller Lebewesen, in grosser Dosis erregen sie Eckel. Wenn Stoffe zu süss schmecken, dann ißt man von vorneherein weniger davon, übersüsser Geschmack vermag sogar Brechreiz oder Uebelkeit hervorzurufen.

Von Wichtigkeit ist die Erwähnung der Tatsache, dass die sogenannten Zuckerkranken oder Diabetiker vorzugsweise auf ärztliches Anraten und Dosieren Saccharin zur Versüssung ihrer Speisen verwenden können als Geschmackskorrigens. Diese Leute dürfen fast gar keine zuckerhaltigen oder zuckerbildenden Nährstoffe einnehmen, da bei ihnen das Aufnahmevermögen zufolge krankhaften Zustandes des Organismus bedeutend reduziert ist.

Betrachten wir nun vom chemischen Standpunkte aus einen Geschmackstoff etwas näher, so finden wir, dass es bestimmte Atomgruppen sind, die einem Molekül (Massenteilchen) bestimmten Geschmack verleihen. Unter diesen treten besonders in den

Vordergrund, reaktionsfähige, ungesättigte, sapiphore oder osmophore Atomgruppen, wobei die sapiphoren Komplexe, die süssen Geschmack erzeugen, amphoterer oder tautomerer Natur sind. Mit diesen Substanzmolekülen tritt nun die lebendige Substanz der Geschmacksorgane (Zunge), die aus sehr verschiedenen zur Zeit noch nicht einwandfrei festgestellten Molekülarten besteht, in chemische Wechselwirkung. Eine eindeutige Geschmacksqualität dieser Stoffe heutzutage schon ableiten zu wollen ist noch sehr schwierig, da der Geschmack zur Hauptsache in seiner Abstufung einen subjektiven Charakter hat. Demnach ist die Intensität auch nur relativ zu beurteilen. Man ist daher in der Praxis genötigt, bekannte Körper zum Vergleiche hiefür heranzuziehen. (Analoge Erscheinungen beim Bestimmen von Geruchsintensitäten bei den künstlichen und natürlichen Riechstoffen.) Doch hat der Praktiker bis heute immer noch keine Theorie der Relationen zwischen dem Geschmack und der chem. Konstitution als Richtschnur für seine Forschungen auf diesem Gebiete finden können, obschon in der Literatur zahlreiche Analogien anzutreffen sind. Bekannt ist momentan nur die Erscheinung, dass jonisierbare Stoffe einen umso süsseren Geschmack aufweisen, je grösser deren Ionenwanderungsgeschwindigkeit ist, dass jedoch der Süssigkeitsgrad keine periodische Funktion des Atomgewichtes darstellt. Erwähnt sei hier anschliessend, dass in der organischen Chemie meist die Aminosäuren süss sind, dann zeigen ferner Substanzen mit alkoholartigen Hydroxylgruppen schwach süsslichen Geschmack (Hydrochinon, Resorcin, Phloroglucin). Bei den stickstoffreien Zuckern steigt der süsse Geschmack mit der Hydroxylgruppenanzahl bis zu den Hexosen, nimmt dann wieder ab. Im ferneren ist noch nicht ganz einwandfrei festgestellt, inwiefern die Sterioisomerie (Raumstellung der Atome in den Molekülen) die Geschmacksrichtung beeinflusst. Nach den bisher gemachten Erfahrungen könnte man annehmen, dass Ortho-substitutionsprodukte, wie das Saccharin eines ist, meistens oder eher süss, während Para-substitutionsprodukte in der Regel bitter schmecken (Ausnahme: Dulcin).

Ausserdem hat man Berechtigung anzunehmen, dass neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in organ. synthet. Süßstoffen dem Stickstoff eine wesentliche Rolle als Hervorbringer des süssen

Geschmackes zufällt, die Schwefelgruppe, die eher bitteren Geschmack verbürgt, tritt im Saccharin mit als süßschmeckende Gruppe auf. Im weiteren ist wissenswert, dass Halogene (Chlor, Brom, Jod), Esterbildung, Alkylierung der sauren Imidgruppe, Nitrogruppen, sowie neu eingeführte Sulfogruppen im Saccharinmolekül substanzverbitternd wirken, während Alkalisalzbildung und Aminogruppenaddition die Süssigkeit bestehen lassen, sodass kurz angedeutet, wesentlich erhöhtes Molekulargewicht im Saccharinmolekül die Bitterkeit erhöhen würde.

Um einen Begriff geben zu können, wie nach der Erfahrung die physiologische Wirkung zustande kommt und zu bewerten ist, sollen nachfolgende Beobachtungen zur allgemeinen Kenntnis gelangen. Sowie der Geschmackstoff in gelöster, jonisierter Form die schmeckende Substanz der Zunge oder der Gaumenschleimhaut berührt, resp. in dieselbe eindringt (Stoffe, die nicht einzudringen vermögen sind indifferent oder geschmacklos), tritt eine Erregung in den auf der Oberfläche des Zungenmuskels fein verteilten Nervenendigungen auf, die sich vermittelst der Nervenbahnen zum Gehirn (Graue Grosshirnrinde) als Zentralorgan fortpflanzt. Dabei wird eine spezifische, dem betreffenden einwirkenden Agens eigentümliche Geschmacksintensität ausgelöst. Nun ist es aber, wie früher schon erwähnt, nicht der mechanische Reiz der hier event. in Frage kommen könnte, sondern es wird die Geschmackserregung in der Hauptsache durch eine chemische Reaktion eingeleitet, die sich nach der Konstitution der einwirkenden Substanz in verschiedener Art und Weise äussern kann. Auf die Reaktionstemperatur habe ich hier schon früher hingewiesen (15—30 Grad C. zweckmässig), ebenso auf die Notwendigkeit der Diffusion des Agens durch den Zungenschleim hindurch, da nicht diffundierbare, colloidale Stoffe (Leim, Gelatine, Gummiarten, Eiweiss, also nicht kristalisierbare) keinen Geschmack aufweisen. Ich will nicht unterlassen auch die Beobachtung anzuführen, die man bei der Einwirkung von elektr. Strömen (Poldrähten) auf die Zunge, resp. den Zungenschleim beim Touchieren derselben gemacht hat, die aber noch der weiteren Aufklärung bedarf. Vermuten lässt sich nur, dass der elektrische Strom, die, im alkal. Zungenschleim gelösten Substanzen (z. B. Calcium und

Ammonverbindungen) zerlegt, jonisiert, sodass dann die entstandenen Dissoziationsprodukte neuartige chemische Reize auf die Nervenenden ausüben können. (Die chem. Energie wird dabei voraussichtlich in elektrische Energie umgewandelt, wobei die Nervenbahnen als Leitungssystem zu dienen haben (Nervenströme). Als Quelle dieser Ströme selbst wären Potentialdifferenzen anzunehmen, deren Existenz durch das Vorhandensein von Zellflüssigkeit, sowie semipermiabler Membranen in den Zellen ermöglicht wird.) Beim Saccharingenuss werden dieselben als Lustgefühle, besonders bei den neugebornen Kindern offenbart.

Für die Begutachtung eines Geschmackstoffes ist es nun nicht gleichgültig, ob derselbe an irgend einer Stelle der Zunge durch die Schleimhaut diffundiert und dann eine chemische Reaktion auslöst, sondern die Empfindung für ein und dieselbe Substanz äussert sich verschieden, je nachdem die benetzte Substanz zuerst die Spitze oder die Zungenbasis trifft. Nach Untersuchungen erweist sich die Spitze als für süss empfindlich, die Seitenränder eher für sauer, die Zungenwurzel für bitter. Der Zungenrücken ist weniger empfindlich besonders in seiner Mitte (Isochyme), die untere Seite des Zungenmuskels ist sozusagen unempfindlich. Bei Versuchen, die Verfasser gelegentlich mit reinstem Saccharin und mit leicht löslichem Saccharinnatrium gemacht hatte, äusserten sich für ihn die Geschmacksempfindungen folgendermassen: Bei reinem Saccharinpulver trat der als süss zu bezeichnende Geschmack auf der Zungenspitze in dem Momente auf, bei welchem der konzentrierte Stoff benetzt und partiell gelöst durch den schwach alkalischen Mundspeichel, die Nervenenden des Zungenmuskels berührte, nahm dann an Intensität ab und machte einer Empfindung Platz, die als bitter, metallähnlich anzusprechen ist (bitterer Nachgeschmack). Es scheint hier eine vorübergehende Lähmung der Geschmacksnervenenden eingetreten zu sein, die normal anzunehmender Empfindung erst wieder Platz machte, als die betreffende Saccharinmenge vom Speichel durch mechanische Entfernung wieder weggeschwemmt worden war. Der eigentliche Geschmack des Süßstoffs konnte relativ richtig beurteilt werden, als der Süßstoff mit andern, diese Substanz in Lösung bringende Agentien (Alkalikarbonate, oder Alkalihydroxyde) zweckmässig

verdünnt wurde. Alsdann beeinflusste der gelöste Stoff einen grösseren Nervenkomplex des Geschmacksorgans und war verteilt in weniger konzentrierter, somit weniger intensiv wirkender Form, so dass die Empfindung sozusagen eine mildere geworden, die aber geschmacklich besser analysierbar war. (Siehe Artikel des Verfassers in der „Züricher Post" Jahrgang 1915, Nr. 270 und 272 und in der Schweiz. Chemikerzeitung Jahrgang 1, 1917, Nr. 5.)

Die Beziehungen zwischen der Energie der Erregung und derjenigen der Empfindung sind noch nicht genügend aufgeklärt. Eine bestimmte Norm für die Intensitätgrädigkeit der Geschmackstoffe festzulegen ist noch nicht einwandfrei gelungen, da nicht nur Individualität, Geschlecht und Alter, sondern auch die qualitativen Geschmacksverschiedenheiten in einer Gattung selbst, genaue Vergleiche vorderhand noch unmöglich machen. (Das Weib hat besser entwickelten Geschmack als der Mann, insbesondere für süss, bitter, sauer; der Mann eher für salzig.) Wahrscheinlich wäre es möglich, durch Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeiten der, in der Zeiteinheit eingedrungenen Stoffteilchen (Reaktionszeit) Geschmacksintensitätsgrade zu bestimmen, was bei den Alkaloiden bereits versucht worden ist, deren intensiverer Geschmack davon herrühren soll, dass sie das Protoplasma leichter durchdringen. Zur ziffermässigen Beurteilung von Süßstoffwertigkeiten dient als Maßstab reinster Rohrzucker, dessen Süsskraft als 1 angenommen wird, woraus sich dann bei Geschmacksvergleichen mit gelöstem Saccharin die Zahl 550 für reinstes (chemisch reines) Saccharin ergab, welches man jedoch im Handel seltener antrifft.

Die Lehre des Geschmackes zeigt uns, dass Tiere am Geruch oder Geschmack eines Pflanzensaftes oder einer andern Substanz unterscheiden können, ob ihnen so durchschnittlich eine dargebotene Nahrung zuträglich oder bekömmlich ist, oder nicht. Wir Menschen haben es in dieser Beziehung noch nicht ganz so weit gebracht. Was uns als Richtschnur gegen den Genuss irgendeines Stoffes dienen könnte, ist die eigene Erfahrung und die vorherige Belehrung über die Unzuträglichkeit wozu dann die anderen Sinnesorgane event. korrigierend mitzuwirken in die Lage kommen. Rasse, Geschlecht, Alter und Uebung spielen bei der Bestimmung der relativen Geschmacksempfindlichkeit ebenfalls eine grosse Rolle mit.

Bei der Darstellung chemischer Substanzen sind wir im allgemeinen bei der Beurteilung des Beginnens oder des Endes einer Reaktion, zur Erkennung oder Unterscheidung sich ähnelnder Produkte auf deren Farbe oder Geruch angewiesen. Hier bei der Fabrikation des künstlichen Süßstoffs bedient man sich des öftern des Geschmacksorgans, da im Verlaufe des Darstellungsprozesses süss oder bitter schmeckende Isomere (Körper mit gleicher Atomzahl, aber anderer räumlicher Anordnung derselben) entstehen, die alsdann möglichst vollständig voneinander zu trennen sind. Geschieht dies unzweckmässig, so kann es vorkommen, dass auf dem früher erwähnten Wege der Geschmackskompensation die bitteren, meistens Para-produkte die süssen Ortho-produkte in der Art beeinflussen, dass die süsse Geschmacksempfindung bedeutend herabgemindert oder sogar völlig verdrängt wird. Als Indikator für die betriebstechnischen Untersuchungen kann man sich daher bis zu einem gewissen Grade zweckmässigerweise der Geschmacksprüfung bedienen.

Es muss nun der weiteren chemisch-physiologischen Forschung überlassen werden, die im Rahmen dieser Schrift vorläufig erwähnten Beobachtungen genauer zu charakterisieren.

3. Kalkulation.

(Einleitung.)

Mengen- und Kostenstatistik bilden die erforderlichen Unterlagen für die Kalkulation der Selbstkosten der einzelnen Produkte. Dieselbe umfasst die Berechnungen über die Kosten und den Ertrag eines wirtschaftlichen Vorganges.

Selbstkosten = Materialkosten + Lohnkosten + Unkosten (Steuern, Gehälter, Abschreibungen, Kosten der Hilfsbetriebe etc., jedoch ausschliesslich Verkaufsunkosten).

Zweckmässigerweise geht jeder Durchführung eines Fabrikationsprozesses im Grossen eine Vorkalkulation voraus, wobei speziell zu berücksichtigen ist, dass der Herstellungsprozess des zu kalkulierenden Produktes chemisch und technisch genau bekannt ist. So ist durch chemische Vorversuche: 1.) die Menge der zur Erzielung eines bestimmten Endproduktes aufzuwendenden Ausgangsmaterialien; 2.) Die Menge und Beschaffenheit der im

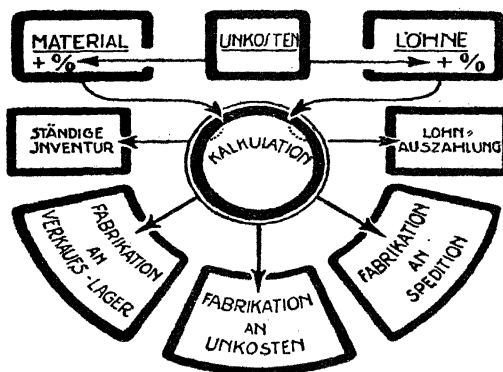
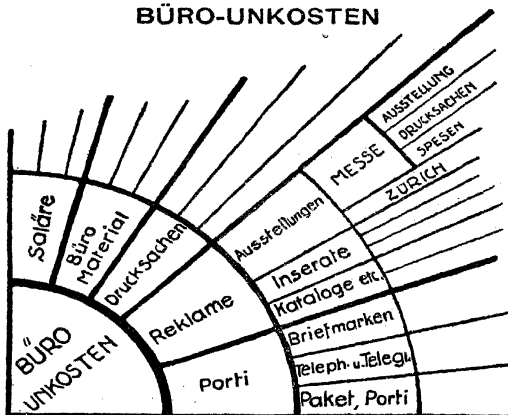
Fabrikationsprozess zu verwendenden Hilfsstoffe und deren Weiterverwendbarkeit; 3.) die Menge der entstehenden Abfallstoffe und die Verfahren zu deren verdienstbringender Umsetzung, schliesslich die Ausbeute der verschiedenen Produktionsstufen und der hierbei entstehende Verlust zu ermitteln. Ebenso muss die Sicherheit, mit welcher sich ein Erzeugnis in genau bestimmten Eigenschaften erzielen lässt, und die in der Möglichkeit des Misslingens einzelner Reaktionen liegende Fehlergefahr durch Vorversuche bestimmt werden. Weiter kommen hier in Betracht, Energieaufwände für die chem. Prozesse selbst, Transportkosten im Betrieb, ferner die Geschwindigkeit der einzelnen Arbeitsvorgänge und die Grössenverhältnisse vorhandener Apparate, sowie des zur Verfügung stehenden Raumes.

Ueber die einzelnen Betriebe selbst ist eine genaue Kontrolle zu führen, in welcher die einzelnen Phasen des Vorganges (Charge, Arbeitszeit, Prozessverlauf, Mengenverhältnisse der resultierenden Produkte, Kraftverbrauch, Prozessfehler etc.) genau zu ersehen sind, um nötigenfalls das Endresultat verbessern zu können. Dies führt zu einer eigentlichen Betriebs-Buchführung, die als Grundlage für die Berechnung der Selbstkosten unerlässlich ist, da die Buchhaltung, die Kalkulation und die Organisation des Fabrikbetriebes in engem Zusammenhange miteinander stehen und sich gegenseitig beeinflussen. Ueber Literatur hierüber, vergleiche: Leitner, Selbstkostenberechnung; Ballewski-Lewin, Fabrikorganisation; Van den Daele, die moderne Fabrikbuchhaltung; Alb. Calmes, die Fabrikbuchhaltung; R. Escales, industrielle Chemie usw.

Wo es irgendwie möglich ist, soll darauf gesehen werden, dass die Nebenprodukte-Verwertung die Rohmaterialien bezahlt macht, sei es in Form eines lukrativen Verkaufs derselben oder einer verdienstbringenden Umarbeitung in andere wertvolle, schwer anderswo zugängliche oder erhältliche Produkte.

Dem Material-, sowie dem Fabrikinventar soll eine beständige Beachtung geschenkt werden. Hierbei ist eine Kartenstatistik besonders empfehlenswert, aus welcher jederzeit der Bestand an Roh-, Zwischen und Fertigprodukten ersichtlich ist, was eine rechtzeitige Eindeckung an Rohmaterialien

zudem ermöglicht und dem Betriebsführer jederzeit Einblick in die Verhältnisse gestattet.

SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER FABRIK-BUCHHALTUNG

SCHEMATISCHE GLIEDERUNG DER BÜRO-UNKOSTEN

Ueber sämtliche Vorgänge in der Fabrik ist periodisch Bericht zu erstatten, sodass es dem Fabrikinhaber möglich wird, jederzeit und in jedem Umfange eine genaue Uebersicht über die Leistungen des Betriebes zu erhalten. (Rapportbuch).

Vorkalkulation für Saccharinfabrikation

(Tagesproduktion 300 kg)

Gebäude	Fr.
Maschinen und Apparate	„
Betriebskapital und Rohmaterialien.	„
Summe der Vorausgaben	„

Betriebskosten:

Betriebsleiter	Fr.
Chemiker	„
...Arbeiter mit 27 Monatstagen = 324 Tage jährlich	„
Zufuhr und Lieferungsspesen	„
Heizmaterial ....kg pro Tag = jährlich	„
Wasserverbrauch .... m³ täglich „	„
Gasverbrauch .... m³ täglich „	„
Elektr. Kraft .... Kw. täglich „	„
Ausgaben für Oel, Fett, Putzmaterial . .	„
Summe der Betriebskosten	„

Produktion: Tagesproduktion ....Tagesbetriebskosten (Regie)

...................kg Fr...................

Jahresproduktion ....kg Jahresregie Fr...............

Verkauf Fr........ pro kg, ...kg = Fr.			E
Materialverbrauch total............... =	„	....	
Jahresregie (Gesamtbetriebskosten) . . .	„	....	
20 % an Abschreibungen für Maschinen .	„	....	
5 % an Abschreibungen für Gebäude .	„	....	
6 % Verzinsung an Grundkapital . . .	„	....	
Bureauspesen, Löhne, Provisionen, Versicherungen	„	....	
Unvorhergesehenes, Sicherheitszuschläge	„	....	
Ausgaben	„	A	—A
Jährlicher Nettogewinn	„		G

Den..................1918.

Monatskalkulation für Monat:.................. Produkt:..............

Rohmaterialkosten: (loco Fabrik)	Gew. kg	Fr. %	Fr.
Name	....	....	....
»	....	....	....
Total	....	....	....
Abzüglich zurückgewonnene Produkte . . .	....	....	....
....	....	....	....
....	....	....	....
			M. K.

Produktion:...................... kg

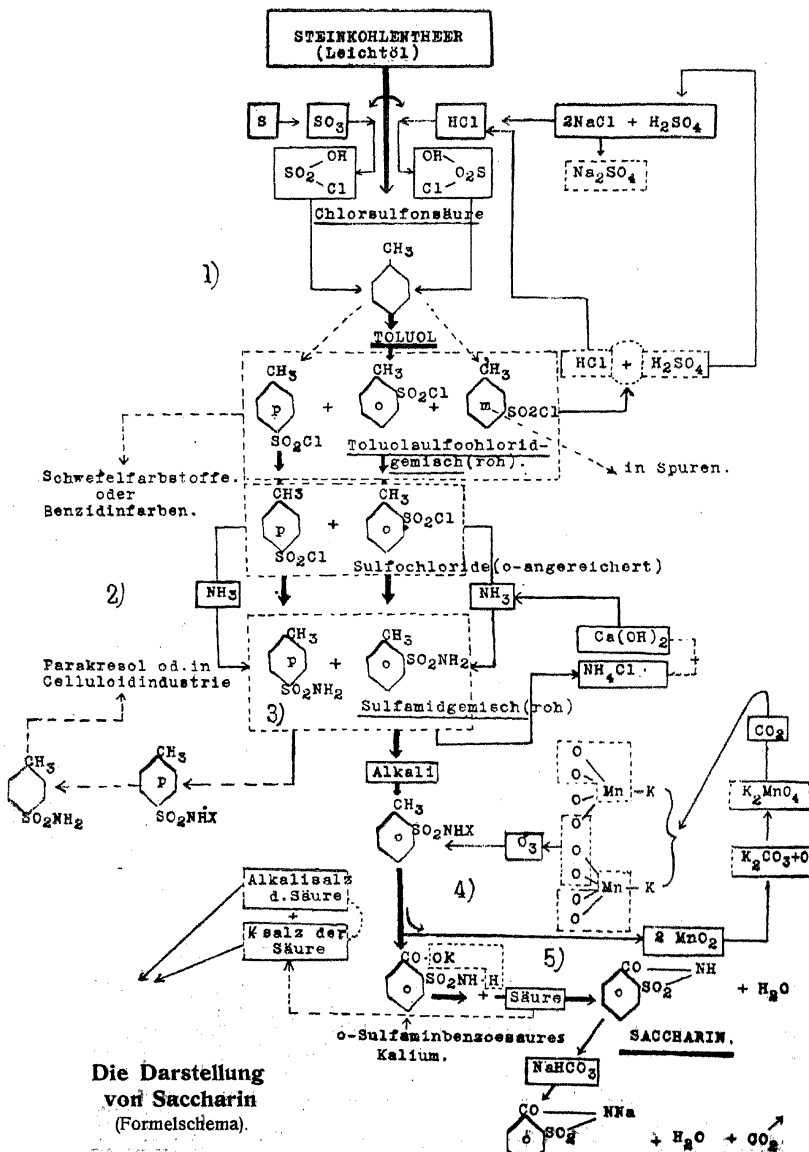
Materialpreis pro 100 kg + 10 % für Lagerspesen = **M.**

Regiekosten:

	Fr.	Fr.
Personal: Betriebsleiter	....	
Chemiker	....	
Werkmeister	....	
Werkmeisterprämien	....	
Vorarbeiter	....	
Arbeitslöhne für Fabrikation	....	
Arbeitslöhne für Reparaturen	....	
Laboranten	....	
Total	**K₁**	**K₁**
Betrieb:		
Laboratorium	....	
Elektr. Kraft ....Kw. à Ct......... . . .	....	
Kohlen ....kg à Ct......... . . .	....	
Gas ....m³ à Ct......... . . .	....	
Wasser ....m³ à Ct......... . . .	....	
Gebäudemiete, Unterhalt, Beleuchtung . . .	....	
Sonstiges Material (Putzfäden, Oel, Filtertuch)	....	
Amortisation für Apparatur	....	
Allgemeine Unkosten, (Lagerspesen)	....	
Total	**K₂**	+ **K₂**
Totalregiekosten: für Produktion von .... kg = $K_1 + K_2$ =	....	**K**
Bürospesen: für Produktion von ...... kg (Anteil an Büromiete, Salären, Provisionen, Kapitalverzinsung, Unfall-, Krankheits-, Feuer-, Diebstahls-, Betriebsstörungs- und Transport-Versicherungen, Büromaterial, Reklame, Portis usw.) . . =	....	**B**

Betriebspreis pro 100 kg berechnet aus M + K =	...... **R** ......
+ ....% Zuschlag als Bürospesen, berechnet für 100 kg	.. + **B₁** ......
Totaleinstandspreis für 100 kg Saccharin	...... **T** ......

Die Darstellung von Saccharin

(Formelschema).

Fabrikationsstufen.

(Erklärungen zur Tabelle S. 28.)

1. Toluol (S. P. 111°) wird mit Chlorsulfon-Säure sulfochloriert und die Homologen getrennt.
2. Das aus ortho- und para-Chlorid bestehende Sulfochloridgemisch wird mit Ammoniak zu Toluolsulfamid amidiert.
3. Die Sulfamide werden in ortho und para Derivate getrennt ($X = \frac{\text{Alkali}}{\text{rest}}$).
4. Das o-Amid wird zu Saccharin mit einem Oxydationsmittel oxydiert.
5. Das Saccharin wird aus dem Oxydationsgemisch isoliert.

Betriebs-Kalkulation.

An Hand der chemischen Gleichungen, welche den chemischen Prozess repräsentieren, kann man sich ein ungefähres Bild über die anzuwendenden Mengenverhältnisse machen. Ein genaues Bild jedoch ist nur durch eingehendes Studium des bereits praktisch erprobten Verfahrens möglich. Mit Hülfe der vorangehenden Uebersicht ist der Chemiker in der Lage, über die Darstellung von Saccharin sich zunächst zu orientieren.

Schematischer Ueberblick über die chemischen Gleichungen.

Setzt man in den chemischen Gleichungen die Molekulargewichte ein, dann erhält man die theoretischen Chargen(Ansatz)beträge in Gewichtsteilen, die jedoch in der Praxis, je nach dem angewandten Verfahren abgeändert werden müssen, sodass sich daraus möglichst hohe Ausbeuteziffern ergeben, welche insbesondere für die Kalkulation und die Rentabilität von Bedeutung sind.

1. $C_6H_5CH_3$ (1, 2, 4) + $SO_2\langle^{OH}_{Cl}$ = [CH_3 (1) – SO_2OH (2) + CH_3 (1) – SO_2OH (4)] + HCl ↗

Toluol oder Methylbenzol. Mol.-Gew.=92,0 C7H8. — **Chlorsulfonsäure** 116,6 — Orthotoluolsulfosäure 172,1 — Paratoluolsulfosäure 172,1 — Salzsäuregas 36,45

[CH_3 – SO_2OH (ortho) + CH_3 – SO_2OH (para)] + $SO_2\langle^{OH}_{Cl}$ = [CH_3 – SO_2Cl (ortho) + CH_3 – SO_2Cl (para)] + H_2SO_4

116,6 — **Orthotoluolsulfochlorid** 190,51 $C_7H_7O_2ClS$ (flüssig) — Paratoluolsulfochlorid (fest) 190,51 — 98,06

2. [CH_3 SO_2Cl + CH_3 SO_2Cl] + { NH_4OH / NH_2HHOH } = [CH_3 SO_2NH_2 + CH_3 SO_2NH_2] + NH_4Cl + $2H_2O$

Ammon-hydroxyd $2 \times 17{,}04 =$ $34{,}08$ NH_3 (100 %)

Orthotoluol-sulfamid (roh) 171,1 $C_7H_9O_2NS$

Paratoluol-sulfamid 171,1

NH_4Cl 53,49 Ammon-chlorid

H_2O Wasser

3. [CH_3 SO_2NH_2 + CH_3 SO_2NH_2] + NaOH = [CH_3 SO_2NHNa + CH_3 SO_2NHNa] + H_2O

Natronlauge 40,05

Orthotoluolsul-famidnatrium 193,15

Paratoluol-sulfamid-Na 193,15

4.

[CH_3 SO_2NHNa + CH_3 SO_2NHNa (wenig)] + K:MnOO: O:O / K:MnOO: O O = [COOK SO_2NH_2 + COOK SO_2NH_2] + CH_3 SO_2NHNa

Kaliumpermanganat

Orthosul-faminbenzoe-saures Kalium 239,25

Parasalz (wenig)

Retouramid (Natriumsalz)

+ $2MnO_2$ Mangandioxyd 87,00 + NaOH

5. COOK SO_2NHNa + 2 HCl = COOH SO_2NH_2 + KCl + NaCl

Salzsäure $2 \times 36{,}45$

Orthosulfamin-benzoesäure (hypothetisch) 201,1

CO:OH SO_2NH:H — H_2O = CO—NH SO_2 + H_2O

Saccharin 183,1

CO—NH SO_2 + NaOH = [CO—NNa SO_2 + 2 aq.]

40,05

Saccharin Natriumsalz 241,15

Betriebsausbeuten der einzelnen Fabrikationsphasen.

1. Sulfochlorid-darstellung: prakt. Ausbeute an Orthochlorid: = 92—94 %, an Parachlorid = 57 % in Bezug auf Toluol. d. h. je nach angewandter Kühlung. Die Gesamtchloride machen ca. das 1½fache der verwendeten Toluolmenge aus. Prozentual macht dies in Bezug auf die Gesamtchloridmenge ca. 61 % an Oel und ca. 39 % an festem Parachlorid.
2. Amidierprozess: prakt. Ausbeute an trockenem Rohamid aus Sulfochloridöl = ca. 85—87 % (89 %).
3. Amidreinigung: prakt. Ausbeute von Reinamid aus Rohamid = ca. 60—70 %, (M = ca. 64 %).
4. Oxydationsprozess: prakt. Ausbeute an Reinsaccharin ca. 90—96 % in Bezug auf Reinamid vom Sm. P. 150—152 Grad.
5. Kristalldarstellung: prakt. Ausbeute an Kristallose ca. 50 bis 55 % in Bezug auf angewandtes Rohsaccharin. (Der Rest an Saccharin befindet sich in der weiter zu verwertenden Mutterlauge.)

Gehen wir z. B. von 100 kg Reintoluol aus, so gelangen wir ungefähr zu folgender Aufstellung:

100 Toluol = 92 o-Sulfochlorid + (55—60) p-Chlorid = 78—79 Rohamid = 46—50 Reinamid = 40—45 (47) kg Reinsaccharin (tr) d. h. auf 2,5 Teile Toluol können mindestens 1 Teil Saccharin bei gutem Verfahren praktisch erhalten werden.

1 Teil Saccharin (550 ×) braucht zur Darstellung ca. 2,2—2,5 T. Toluol, 8—10 T. Chlorsulfonsäure, 2,2—2,4 T. Kaliumpermanganat, 1,6—1,7 T. Salmiakgeist 22° Bé.

1 Teil Kristallose (440 ×) = 75 %ig) braucht zur Darstellung ca. 1,6—1,8 T. Toluol, 6—7,5 T. Chlorsulfonsäure, 1,65—1,80 T. Kaliumpermanganat, 1,2—1,3 T., Salmiakgeist 22° Bé.

Abschreibungen: Bei dauernd im Betriebe sich befindlichen Apparaten, in welchen chemische Prozesse durchgeführt werden, ist infolge mehr oder weniger starker Abnützung derselben, eine höhere oder niedere Amortisationsquote einzustellen.

Z. B. kommen pro Jahr in einer Saccharinfabrik diesbezüglich normalerweise in Betracht:

3—5 % an Fabrikbauten mit Eisenbestandteilen,
1—2 % bei Wohnungen und Lagerräumen,
10—25 % an Maschinen und Apparaten,
25—30 % für Spezialmaschinen,
5—10 % für Dampfkesselanlagen und Transportapparate,
20—25 % für Laboratoriumsgegenstände (Eisen, Glas),
25—50 % für Werkzeuge und Utensilien,
10—15 % für Trocknungsapparate,
10—25 % für Transmissionen, Motoren, Zahnräder,
15—20 % für Holzbottiche und Podeste,
15—20 % für Glasamballage und Eisenkörbe,
15—20 % für Eisenfässer und Eisengestelle,
5—10 % für Fabrikbureauinventar,
10—25 % für Kanalisationen (Ton) Kondensapparate etc.

Die Abschreibungen können entweder als Verluste angesehen werden, wie ihn die meisten Industriebetriebe buchen oder dieselben werden ebenso, wie die Material- und Lohnkosten als Fabrikationskosten in Rechnung gestellt, die durch den Betrieb der Anlagen verursacht werden und als solche einen Teil der Selbstkosten der erzeugten Fabrikate bilden. Nach dieser Auffassung figurieren die Abschreibungen als eine Art Miete, welche direkt dem Fabrikationskonto zu belasten ist. In letzterem Falle dürfen die Abschreibungen allerdings die tatsächliche Entwertung der Anlagen nicht übersteigen, da sie sonst eine willkürliche Verminderung des Jahresgewinnes hervorrufen würden.

4. Die Rohstoffe.

Anorganische.

Chlorsulfonsäure. Acidum chlorsulfonicum. (Schwefelsäurechlorhydrin, Chlorschwefelsäure, Hydrochlorschwefelsäure, Schwefelsäureoxychlorür, Chlorwasserstoffschwefelsäure, Sulfurylhydrooxychlorid) = HSO_3Cl = $Cl—SO_2—OH$. Mol. Gew. = 116,52. In 100 Teilen sind 41,20 % Sauerstoff, 30,42 % Chlor, 27,52 % Schwefel und 0,86 % Wasserstoff. Es ist eine stark rauchende, farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, einem spez. Gewicht von 1,766 bei 18° C, (techn. Säure hat bei 17° C. ein spez. Gewicht von 1,760 und 98—99 % SO_3 HCl (lang gelagerte ca. 93 bis 96 %). (Gelbe Farbe oder weissliche Niederschläge rühren meist von Eisenverbindungen als Verunreinigungen her.) Der Siedepunkt beträgt bei gewöhnlichem Druck 158° C. und siedet dabei das Produkt sozusagen unzersetzt.

Die Chlorsulfonsäure zersetzt sich mit Wasser sofort (im Gegensatz zu Sulfurylchlorid) unter sehr heftiger Erhitzung, wobei sich Salzsäure und Schwefelsäure bilden. (Vorsicht beim Einfliessenlassen in nasse oder feuchte Gefässe). Die Säure ist im Charakter einbasisch, wird durch direktes Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Oleum (rauchende Schwefelsäure von 65—70 % SO_3 gehalt) und event. nachfolgender Destillation gewonnen, wirkt auf wasserstoffhaltige Substanzen sehr stark ein und ist mit grosser Vorsicht zu behandeln, da sie auf der Haut sehr starke Brandwunden hinterlässt, die sehr langsam heilen. Sie gelangt in säurefesten Eisenfässern zum Versand, die event. innen verbleit sein können oder dann in Kesselwagen oder Tontöpfen. Die Eisenfässer fassen ca. 500 kg Säure und haben einen Inhalt von ca. 280—300 Liter.

In der Technik benutzte man hie und da statt reiner Säure ein Gemisch von rauch. Schwefelsäure mit geschmolzenem und dann gepulv. Kochsalz (D. R. P. 228424).

Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure, Acidum muriaticum, Acide hydrochlorique [franz.]; Muriatic acid [engl.], Acidum hydrochloricum, soljanaja kislota [russ.], Salzgeist) HCl. Mol. Gew. 36,45. Prozen-

tuale Zusammensetzung: 97,24% Chlor; 2,76% Wasserstoff. Dichte (Luft = 1) 1,269. Siedepunkt — 83 Grad, in 1 Liter kalten Wassers von 0 ° lösen sich 505 Liter Gas = 825 gr Chlorwasserstoff). Das spez. Gewicht der techn. Salzsäure schwankt zwischen 1,152 bis 1,16 entsprechend 30—32 % HCl. Die konzentrierte Salzsäure ist eine farblose, sehr sauer schmeckende, die Haut stark ätzende Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und einen stechenden Geruch entwickelt. Mit Ammoniak bilden die Dämpfe weisse Nebel von Salmiak. Bei 20 ° C. löst 1 Liter Wasser 721 gr Chlorwasserstoff und zwar unter starker Erhitzung und grosser Schnelligkeit. Die Salzsäure soll wasserklar und möglichst farblos sein, etwas gelbgefärbte enthält Spuren Eisen; Arsen darf keines darin vorhanden sein. Die Salzsäure wird in Tontöpfen (glasiert) oder in Glasflaschen (Ballons) in den Handel gebracht, die ca. kleine: 50 — 55; grosse: 60 — 70 kg konz. Salzsäure von 31 — 32 % HCl Gehalt enthalten.

Schwefelsäure: H_2SO_4. Mol. Gew. = 98,1. Konz. Schwefelsäure ist 95—98,5 %ig. Spez. Gew. = 1,841 = ca. 66° Bé; heisst auch Vitriolöl; Acidum sulfuricum; acide sulfurique (franz.); Sulfuric acid (engl.); sjärnaja kislota (russ.). Proz. Zusammensetzung: 65,25 % Sauerstoff; 32,70 % Schwefel; 2,05 % Wasserstoff. Sde. P. = 338 Grad; konz. Handelsschwefelsäure enthält ca. 93—94 % H_2SO_4 = 65,4—65,8° Bé. Farblose, wasserhelle, schwere, ölige, geruchlose Flüssigkeit, mischt sich leicht unter starker Wärmeentwicklung mit Wasser (Schwefelsäure in kaltes Wasser giessen); ätzt die Haut, rötet in einer Verdünnung von 1 : 1000 Lackmus stark, ist daher eine sehr starke Säure. (Vorsicht). Sie kommt in Glasballons oder Eisenfässern in den Handel.

Bei Vergiftungen mit Säuren nehme man Kreideaufschwemmungen, stark verdünnte Natronlauge oder Sodalösung ein.

Chlornatrium (Kochsalz). NaCl. Mol. Gew. = 58,5. 36 gr lösen sich in 100 ccm kaltem Wasser, hat salzigen Geschmack (dient zur Darstellung von Salzsäuregas).

Natriumkarbonat (Soda calziniert, Neutrales Natriumkarbonat, kohlensaures Natrium, carbonate de soude, Natrium carbonicum,) wasserfrei, Na_2CO_3 hat einen Gehalt von ca. 98 bis 99 % Na_2CO_3; 0,5—1 % Na_2SO_4 + etwas NaCl, Na-sulfit und

Thiosulfat, dann Spuren Eisen, Natronhydroxyd, Blei oder Arsen. Soda reagiert auf Lackmus stark alkalisch (blau) entwickelt mit Mineralsäuren Kohlensäuregas, löst sich in 7 Teilen Wasser bei 0°; in 2 Teilen Wasser jedoch bei 100 Grad. (100 Teile Wasser lösen bei 37,5 Grad 59,5 Teile calzinierte Soda, bei 100 Grad jedoch 45,1 Teile Soda calz.). Das Salz schmilzt bei 850 Grad C. Der Gehalt an Handelssoda wird in Deutschland und Frankreich in % Na_2CO_3 ausgedrückt, in England jedoch in % Na_2O=Natriumoxyd, sodass reines Na_2CO_3 dort 58,53%ig ist. Kalzinierte Soda wird in Emballagesäcken versandt, die ca. 50 kg wiegen und soll möglichst vor Feuchtigkeit geschützt werden.

Natriumbikarbonat (Natrium bicarbonicum, Saures, primäres Natriumkarbonat, Natriumhydrokarbonat, doppelkohlensaures Natrium oder Natron, Sel de Vichy, Mononatriumkarbonat Bicarbonate de soude), $NaHCO_3$, Mol. Gew. = 84,0; $NaHCO_3$ = 94—95,5%; Na_2CO_3 = 3—5%; H_2O = 0,01—0,02%; in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich 1 : 10—11. Es ist unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung reagiert auf Lackmus schwach alkalisch, auf Phenolphtaleïn nahezu vollkommen neutral, wird aber beim Stehen stark alkalisch unter Abgabe von Kohlendioxyd. Mit verdünnten Säuren gibt die Lösung starkes Aufbrausen von Kohlensäuregas. (Eine Prüfung auf Verunreinigungen (Ammonbikarbonat, Na_2CO_3 ist zweckmässig.) In feuchter Luft zersetzt sich das gepulv. Salz allmälig unter Abgabe von Kohlensäure, ist demnach unbeständig und muss trocken aufbewahrt werden. (Vorsicht vor zu starkem Trocknen, da sich Wasser und Kohlensäure abspaltet, zurück bleibt Soda. (Max. Temp. 40°).

Natronlauge (Natriumhydroxyd, Natrium hydricum, Liquor Natri caustici, lessive de soude. Natronhydrat, Aetznatron, Kaustische Soda, Aetzsoda, Soda caustique, Aetzstein), NaOH. Mol. Gew. = 40,0 in festen Klumpen in Eisendrommeln eingegossen à ca. 350 kg als techn. Aetznatron 128grädig mit einem Gehalt von 95—97% NaOH, 2—4% Na Cl, Spuren Eisen, Aluminium, Kieselsäure, Natriumkarbonat, Natriumsulfat und Calciumhydroxyd. Das feste Aetznatron wird in Wasser (Vorsicht vor Aetzungen auf den Augen und der Haut) durch gelindes Aufwärmen gelöst und in Eisenkesseln oder Glasflaschen mit paraffiniertem Korkzapfen aufbewahrt. Die Lösungen, welche als eigentliche Natronlauge be-

zeichnet werden, sollen ca. 30—33 % $NaOH$ enthalten. Die Anwendung flüssiger Lauge, die man sich vorher durch Selbstauflösen in Eisenkesseln zubereitet hat, ist am zweckmässigsten, weil sich die Verunreinigungen dann am Boden zur Hauptsache absetzen können. Die Lauge ist meist etwas gelblich gefärbt (Eisenhydroxyd). Aus der Luft nimmt sie beim Stehen Kohlensäure auf. $NaOH$ von 30—35 % Gehalt hat spez. Gewicht 1,330—1,384 bei 15 Grad C. = 36—40 Grad. Baumé = 23,2—27,1 % Na_2O. Aetznatron wird in Deutschland in % Na_2CO_3 gehandelt, in England nach % Na_2O. Demnach ist 100%iges $NaOH$ in England als 77,5 %, in Deutschland als engl. 132,4%ig zu bezeichnen.

Natriumbisulfit. (Primäres Natriumsulfit, Saures, schwefligsaures Natrium, Natriumhydrosulfit, Natrium bisulfurosum, bisulfite de soude, weisse prism. Kristalle, Mol. Gew. = 104,0; löst sich in 4 Teilen kalten Wassers. Die Lösung gibt an der Luft oder bei Säurezusatz Schwefeldioxydgas ab und dient zum Entfärben von Lösungen durch Reduktionswirkungen (spez. Gewicht 1,3—1,4). Die Lösung des Salzes ergibt die techn. Bisulfitlösung, die etwas gelblich ist, nach SO_2 riecht, ca. 40—50 %ig ist und Lackmus rötet. (Die neutralen Sulfite reagieren auf Lackmus alkalisch, festes $NaHSO_3$ ist ca. 97—98 %ig. Mit starken Säuren wird aus den Bisulfiten Schwefligsäuregas ausgetrieben, das sehr stechend riecht, Luft von Gehalt von 4—6 % SO_2 ruft auf der Lunge Beklemmungen hervor. (Gegengift: Frische Luft. Alkoholdämpfe, verdünnte NH_3dämpfe).

Ammoniak (Salmiakgeist, Ammonhydroxyd Aetzammoniak, Liquor Ammoni caustici, wässeriges Ammoniak, solution d'ammoniaque, flüchtiges Alkali, fälschlich oft Salmiak genannt.) NH_4OH. Mol. Gew. = 45,01; des Ammoniakgases allein = NH_3 = 17,01 Prozent. Zusammensetzung nach dem Gewicht: 82,27 % Stickstoff, 17,73 % Wasserstoff. Die wässrige Flüssigkeit ist farblos, riecht sehr stark und reizt zu Tränen, der Geruch ist spezifisch für Ammoniak. Die Lösung reagiert stark alkalisch auf Lackmuspapier, und ätzt stark die Schleimhäute. Zur Anwendung kommen hier, empyreumafreie, wässerige Lösungen vom spez. Gewicht 0,925—0,912 = 20,5—24,5 % = 22—24 Grad Baumé. Das spez. Gewicht ist umso kleiner, je grösser der NH_3gehalt. Ammoniak

ist sehr flüchtig bei höheren Temperaturen, muss daher in geschlossenen, ventilsicheren Gefässen zur Verwendung gelangen (Autoklaven oder geschlossene Rührkessel). Ammoniakgas ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser (1 Liter Wasser löst bei 0 Grad 1050 Lt. Ammoniakgas (760 m/m Druck) bei 20° nur 739 Vol. Teile Gas (1146). Man kann sich selbst die Lösung herstellen, indem man aus Stahlflaschen, flüssiges Ammoniak in ein geschlossenes Gefäss leitet unter starker Eiskühlung und Kontrolle mit einem Aräometer, das von 0,925—0,910 geaicht ist; dieser Salmiakgeist enthält nur Spuren von Verunreinigungen als welche Ammonrhodanid, Pyridinbasen, Pyrrol, seltener phenolartige Körper gelten mögen. Handelssalmiakgeist wird stets nach Baumégraden unterschieden; so bedeutet „Simplex“ = 16 Grad Bé, dann „Duplex“ = 22 Grad Bé. Bei der gewöhnlichen Handelsware mit 24 Grad Bé enthalten 100 gr 24 gr NH_3; jedoch 100 cm^3 nur 21,2 gr NH_3. Ammoniak zählt zu den organismusschädlichen Gasen. Menschen können sich bis zu 0,03 % bis 0,05 % in der Luft gewöhnen, darüber hinaus treten Entzündungserscheinungen und Uebelkeit beim Einatmen ein (Schutzmasken). Bei Ammoniakvergiftungen nehme man Essig, Zitronensaft oder Milch ein, oder frische Luft einatmen.)

Salmiakgeist kommt in Glasflaschen zum Versand von zirka 50 — 55 kg Inhalt, die mit aussen vergipsten Tonzapfen verschlossen werden müssen, da das Gas leicht diffundiert, besonders im Sommer. Die Flaschen sind kühl aufzubewahren.

Kaliumpermanganat (Uebermangansaures Kali, Permanganate de potasse, Kalium permanganicum, Kalium hypermancanicum,) $KMnO_4$. Mol. Gew. 158,15 bildet purpurschwarze, rhombische Prismen oder dunkelviolette, metallisch glänzende Kristalle, dichroitische Nadeln 2,71 s. G., die sich in 16 Teilen kaltem Wasser und 3 Teilen siedendem Wasser zu einer violettroten Lösung auflösen. Die verdünnte Lösung ist rein rot gefärbt. Diese Lösung hat schwach zusammenziehenden Geschmack und wird mit Laugen grün, indem sich ein Kaliummanganat bildet, das durch Natriumbisulfitlösung entfärbt wird unter Abscheidung von Braunstein (MnO_2). Als handelsübliches und technisches reines grobkristallines Salz (purum) hat es einen Gehalt von ca. 99,3 bis

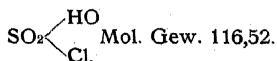
99,8 % KMnO4, ist also ziemlich rein zu nennen. Unreinere Sorten, Permanganat crudum genannt, enthalten ca. 20—25 % Permanganat und sind unrentabel. Die wässerige Lösung 1:1000 von $KMnO_4$ reagiert auf Lackmus neutral. Das Färbungsvermögen ist in einer Verdünnung von 1:500,000 noch sichtbar. Die Aufbewahrung und der Versand erfolgen am besten in Eisendrommeln mit verschraubbarem Deckel oder dann gelegentlich in Buchenholzfässern. Beim Deckelöffnen tritt zeitweise Selbstentzündung ein. Kaliumpermanganat ist giftig zu nennen, dient hier als Oxydationsmittel.

Organische:

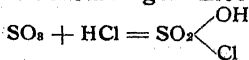
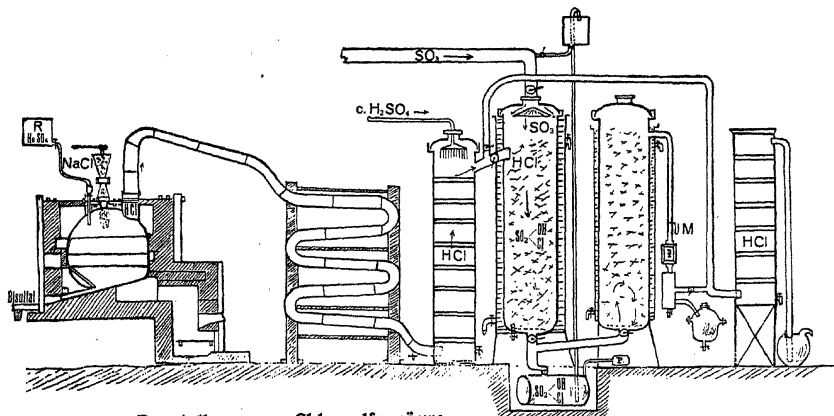
Toluol (Methylbenzol, Methylbenzen, Methylphen) C_7H_8; $C_6H_5CH_3$; lichtbrechende Flüssigkeit; Mol. Gew. = 92,0. Prozentuale Zusammensetzung: 91,24 % C. 8,76 % H. Der Siedepunkt liegt zwischen 110—111 Grad C. (90 % gehen innerhalb 0,6 Grad, 95 % vom Rest gehen innerhalb 0,8 Grad über). Techn. Toluol geht teilweise schon bei 107—110 Grad über. Bei 15 Grad C. hat die farblose, spezifisch riechende Flüssigkeit das spez. Gew. 0,8723 (bei 0° = 0,882). Die Toluoldämpfe sind giftig. Zum Unterschied von Benzol, erstarrt Toluol erst bei — 92,5 Grad. (Benzol bei 5,48 Grad.) Es ist unlöslich im Wasser, schwimmt wie ein Oel darauf, ist jedoch löslich in Aether, Eisessig, Alkohol, Chloroform. Verunreinigungen, wie Methylthiophen und andere Paraffine dürfen nicht darin sein, ebensowenig Xylol etc.

5. Die Fabrikation der Zwischenprodukte.

a) Die Fabrikation von Chlorsulfonsäure.

$$SO_2\langle{}^{HO}_{Cl}$$ Mol. Gew. 116,52.

Chlorsulfonsäure wird zurzeit dargestellt:

1. aus trockenem Chlorwasserstoffgas und Schwefelsäureanhydrid (aus Oleum mit 70—80 % SO_3 Gehalt herausdestilliert bei 60—100°) durch die direkte Vereinigung der beiden Gase unter Abkühlung, in säurebeständigen Eisentürmen,

$$SO_3 + HCl = SO_2\langle{}^{OH}_{Cl}$$

2. durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Oleum von 60—70 % SO_3gehalt bis zur Sättigung und nachfolgender Destillation (153—158 Grad) der gebildeten Chlorsulfonsäure (erfordert viel Heizmaterial, ist unvorteilhaft). Hauptbedingung bei der Fabrikation ist, dass das Chlorwasserstoffgas trocken ist und beim Aufeinanderwirken der beiden Gase selbst die richtige Kühlungstemperatur eingehalten wird.

Darstellung von Chlorsulfonsäure.

Die Entwicklung des Salzsäuregases geschieht in säurebeständigen, gusseisernen Retorten, bei welchen automatisch Kochsalz in kleinen Portionen in ca. 60grädige Rohschwefelsäure unter Erwärmung (60—100—300°) einlaufen gelassen, sodass das saure schwefelsaure Natrium gebildet wird, (Bisulfat) welches kontinuirlich abgeführt werden kann.

1. $NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \uparrow$ (niedr. Temp.)
   Na Bisulfat.

2. $NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl \uparrow$ (höh. Temp.)
   Glaubersalz.

Beim Reaktionsprozess der Gase SO_3 und HCl im Grossen braucht man sehr gutes, garantiert dichtes Apparatematerial aus Chamotte und säurebeständigem Gusseisen, aufgestellt womöglich in freiliegenden, offenen Shets. Die Fabrikation erfordert einge-

hende Kontrolle und grosse Vorsicht, da beim Aufspritzen von Säure auf die Haut stark schmerzende, schwerheilende, narbenhinterlassende Wunden entstehen. (Augenschutz mit Brille und Handschutz durch Lederhandschuhe.)

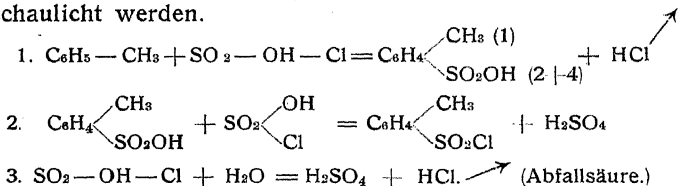
Für die Darstellung von 100 kg Chlorwasserstoffgas braucht man nach Berechnung ($2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$) ca. 160,3 kg Kochsalz und 134,2 kg konz. Schwefelsäure.

b) Die Fabrikation von Toluolsulfochlorid.

Toluol wird mit Chlorsulfonsäure (1,76) in der Kälte sulfochloriert. Die Einwirkung kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden.

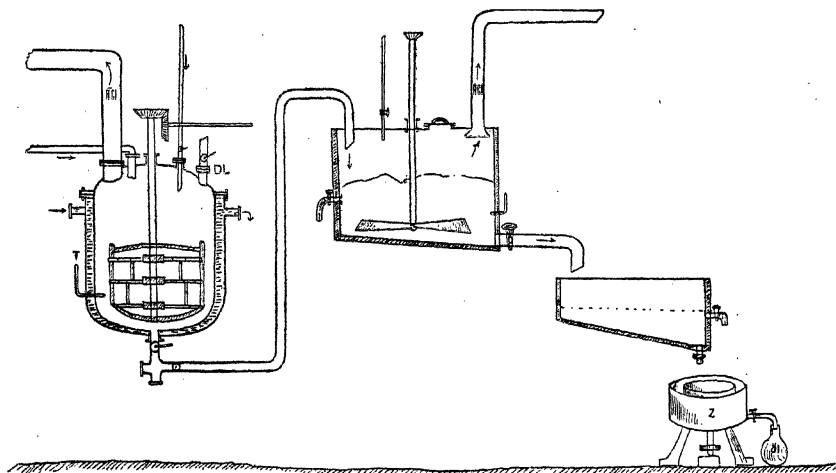
1. $C_6H_5-CH_3+SO_2-OH-Cl=C_6H_4\begin{cases}CH_3\ (1)\\ SO_2OH\ (2+4)\end{cases}+HCl\nearrow$

2. $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ SO_2OH\end{cases}+SO_2\begin{cases}OH\\ Cl\end{cases}=C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ SO_2Cl\end{cases}+H_2SO_4$

3. $SO_2-OH-Cl+H_2O=H_2SO_4+HCl.\nearrow$ (Abfallsäure.)

Man braucht auf 1 Mol. Toluol 2 Moleküle Chlorsulfonsäure, denn mit nur 1 Mol. Chlorsulfonsäure würde neben dem teilweise gebildeten Sulfochlorid, Wasser entstehen, welches die noch nicht umgesetzte Chlorsulfonsäure in Schwefelsäure und Salzsäure vorzeitig zersetzen würde, was eine Sulfurierung, statt Sulfochlorierung des Toluols zur Folge hätte. Die Sulfurierung wird jedoch durch Kälteanwendung und Chlorsulfonsäureüberschuss zur Hauptsache verhindert. Durch Aufgiessen des Sulfochloridgemisches (ortho ist flüssig, para ist fest) auf Eis wird erreicht, dass sich die Sulfochloride ausscheiden neben der Bildung von einem verdünnten Schwefel- und Salzsäuregemisch. Durch Destillation oder Ausfrierprozess können die beiden Sulfochloride praktisch in der Art getrennt werden, dass ca. 60 % des Gemisches als direkt weiter verwendbares Ortho-öl abgeschieden werden können, sodass man praktisch annähernd gleichviel Oel erhält, wie man Toluol angewendet hat. In diesem techn. Oel sind noch ca. 20—30 % Paraverbindung aufgelöst, welche in später folgenden Prozessen entfernt werden müssen, um möglichst reine Orthoverbindung zu erhalten, die allein das später zu erhaltende Saccharin ergibt. Das

Parachlorid kann zur Darstellung von Farben, Parakresol, Para-Toluolsulfonsäure, Essigsäureanhydrid etc. verwendet werden.

Zusammensetzung des Toluolsulfochlorids:

$C_7H_7O_2SCl = C_6H_4 - CH_3 - SO_2Cl$. C = 44,07 %, H = 3,70 %, O = 16,79 %, S = 16,83 %, Cl = 18,61 % Mol. Gew. = 190,51.

Darstellung des o-Toluolsulfochlorids.

Ortho-toluolsulfochloridöl: Sdp. bei 10 mm = 126 bis 128 Grad; bei 15 mm = 137—139 Grad C. Dichte bei 17 Grad = 1,3443 = spez. Gew., unlösl. in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Schwefelkohlenstoff. Das reine Oel ist farblos, von stechendem, penetrantem Geruch. Techn. Oel ist durch Eisen etwas gelblich gefärbt, sinkt in Wasser unter.

Para-toluolsulfochlorid: ist fest, rhombische Tafeln oder trikline Nadeln, farblos, von Schmelzpunkt (Sm. P.) 69 Grad, mit einem Siedepunkt von 145—146 Grad bei 15 mm. Es wird von kaltem Wasser wenig angegriffen, von Aether glatt gelöst, woraus es dann kristrallisiert. Bei längerem Stehen an der Luft bilden sich durch die Luftfeuchtigkeit Sulfosäuren, die etwas gelbliche Farbe annehmen.

Meta-sulfochlorid: in Spuren im Orthoöl aufgelöst.

Ansatz: n. D. R. P. 98030 und 35211: 400 kg Chlorsulfonsäure + 100 kg Toluol bei 0—10°. Die Chlorsulfonsäure muss H_2SO_4 und SO_3 frei sein (o-Chlorid = 60 % des Sulfochloridgemisches).

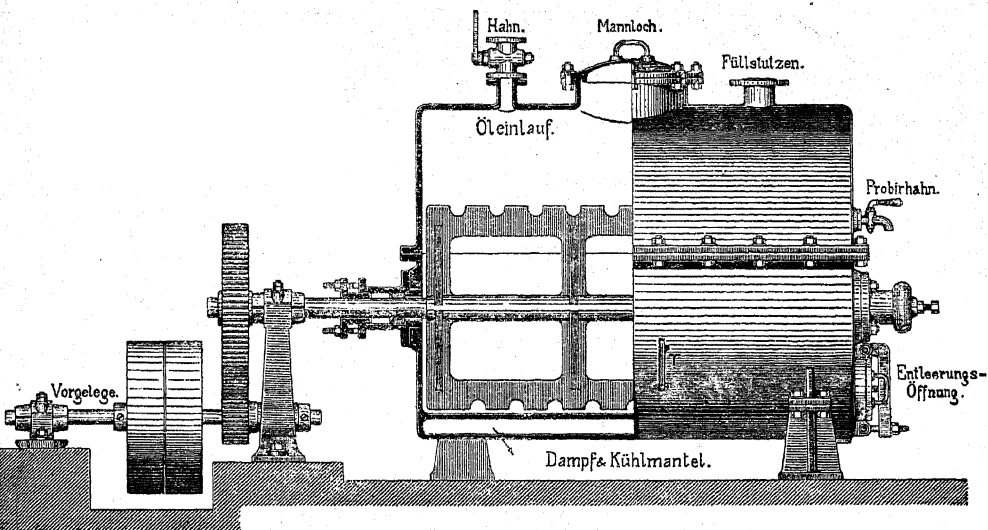
Sulfurierkessel. **Sulfochlorid-Eisbottich.**

c) Die Fabrikation von Toluolsulfonamid.

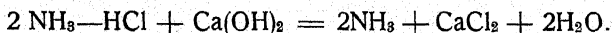
Das Sulfochloridöl wird mit Ammonkarbonat oder Salmiakgeist (Ammoniumhydroxyd, Ammoniak) amidiert. Theoretisch geben 100 Sulfochlorid + 17,84 NH_3 = 89,81 T. Amid + 28,06 T. Chlorammonium.

$C_6H_4-CH_3-SO_2Cl + 2NH_3 \cdot HOH = C_6H_4-CH_3-SO_2NH_2 + NH_4Cl + 2H_2O,$
o-Sulfochlorid Sulfamid Salmiak

Lässt man auf Salmiakgeist von ca. 25 % NH_3gehalt unter mässiger Erwärmung das Sulfochloridöl unter Rotation einwirken, so bildet sich unter Wärmeentwicklung das sogenannte Rohamid in einer praktischen Ausbeute von ca. 85—86 % des angewandten

Sulfochloridöls. Dieses, meist körnige, etwas gelb gefärbte Amid enthält etwa 70—75 % an Ortho-verbindung neben Paraamid und harzartigen, in Terpentinöl lösl. Kondensationsprodukten. (Toluolsulfonsäuren, Ditolylsulfon etc.) die durch einen Reinigungsprozess entfernt werden müssen. Neben dem Rohsulfonamid wird ca. $^1/_3$—$^1/_2$ des angewandten Ammoniaks zurückgewonnen, da zur eigentlichen

Amidierapparat.

Amidbildung nur ein Molekül Ammoniak beansprucht wird. Dieses Retourammoniak kann aus der zurückbleibenden Salmiaklauge, welche noch Anteile von Amid gelöst enthält, die sich beim Stehen abscheiden, durch Zersetzung mit Kalkmilch unter Erwärmung und nachheriger Destillation in Kolonnenapparaten zurückgewonnen werden (Temperatur ca. 80—85 Grad), Verlust an NH_3 = 20—30 %;

$$2\,NH_3—HCl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Roh-Toluolsulfonamid: bei richtig geleitetem Verfahren als gelbe, griesartige Körner erhalten, welche beim Zerdrücken nicht mehr nach Sulfochlorid riechen dürfen; enthält ca.

70—75 % o-Amid, es weist getrocknet einen Schmelzpunkt von 126—142 Grad auf, der als unscharf bezeichnet wird und in dem Schmelzröhrchen trübe Schmelzflüsse (Verunreinigungen) bei der Schmelztemperatur hinterlässt.

Ansatz: 100 kg Sulfochloridöl + 60—65 kg trockenes Ammonkarbonat; Gemisch auf 50—70° unter Rühren erwärmen, bis Chloridgeruch verschwunden, dann Reaktionsgemisch in kaltes Wasser giessen, worauf Abscheidung des Amids erfolgt. Ammonkarbonat muss im Ueberschuss vorhanden sein.

d) Die Reinigung des Roh-Sulfonamids.

Für die Reinigung, d. h. Anreicherung der ortho-Verbindung in dem, für die weiteren Prozesse allein in Betracht kommenden Produkte, werden nachfolgende Trennungsmethoden praktisch verwendet.

Hervorgegangen sind dieselben aus der Tatsache, dass in dem Löslichkeitsverhältnis der einzelnen Homologen in Alkalien, Wasser, Alkohol etc. ein Unterschied besteht.

1. Auflösen von Rohamid in einer ungenügenden Menge Natronlauge in der Kälte, wobei Paraamid in Lösung geht, Rückstand angereichertes o-Amid.
2. Rückstand von 1) in etwas Lauge bei ca. 40 Grad lösen und Ausfällen mit Mineralsäure.
3. Auflösen von Rohamid in Lauge und Ausfällen des o-Amids mit Ammonchloridlösung.
4. Auflösen des Rohamids in Lauge und partielle Ausfällung des o-Amids mit Mineralsäure.
5. Auflösen von Rohamid in heissem Aethylalkohol und fraktioniertes Auskristallisierenlassen des o-Amids während der Abkühlung.
6. Auflösen des Rohamids in heissem Wasser und fraktionierte Kristallisation.

Nach irgend einer dieser angeführten Methoden, die in verschiedenen Patenten nur unvollkommen beschrieben sind, kann eine Anreicherung des o-Derivates von Amid erfolgen, welche die mehr oder weniger wertlosen Paraprodukte von weiteren kost-

spieligen Operationen ausschaltet. Hierbei soll es möglich werden, ein beinahe reines o-Amid zu erhalten, dessen Schmelzpunkt mindestens ca. 148—152 Grad erreicht, ein Produkt welches alsdann nur noch wenige Prozente Para-amid aufweist.

Die Ausbeute von Reinamid schwankt zwischen 60—65 % vom Rohamid, der Rest ist angereichtertes Para-amid neben o-Amidresten.

Für die Saccharingewinnung muss man darnach trachten, das o-Amid vor der nächsten Fabrikationsstufe (Oxydation) so rein (para-arm) als möglich, zu erhalten, damit man das teure Kalium- oder Natriumpermanganat nicht für das Para braucht, da dieses beinahe wertlose Para-sulfamidobenzoesäure abwirft, die nur durch sehr umständliches Reinigen aus dem Prozess herauszuholen ist, was viel Geschicklichkeit und Erfahrung erfordert.

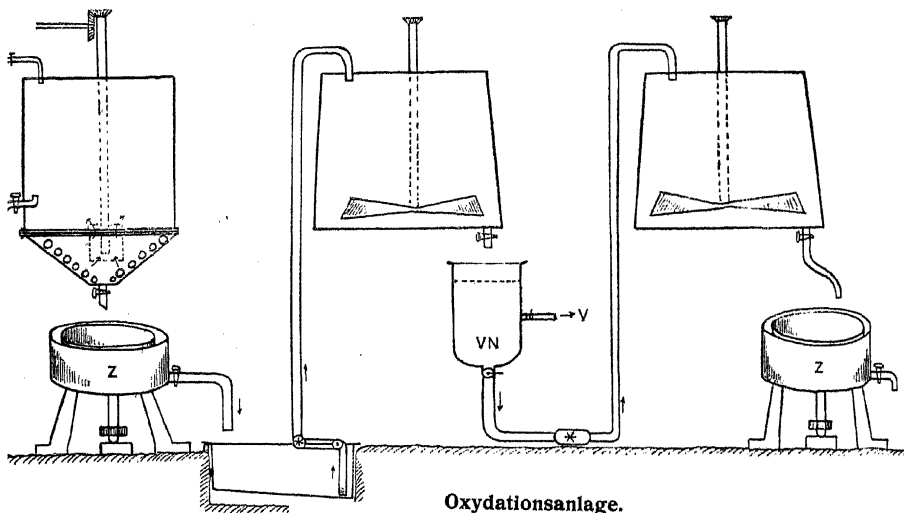
Ortho-toluolsulfonamid. $C_7H_9NO_2S$. Mol. Gew. 171,15 C. = 49,08 %, H. = 5,30 %, O. = 18,69 %, N. = 8,19 %, S. = 18,74 %, ist fest, besitzt einen Sm. P. von 153—154 Grad als ganz reines Produkt. Techn. reine o-Amide haben Sm. P. von 148—153 Grad, je nachdem dieselben einem, der früher erwähnten Reinigungsverfahren unterworfen worden sind. Es kristallisiert aus wässeriger Lösung in Oktaedern oder tetragonalen Nadeln, die sich im Verhältnis 1 : 958 in kaltem Wasser und im Verhältnis 1 : 28 in Alkohol von 5 Grad C. lösen, es ist in der Kälte schwerer löslich als das p-Derivat, kristallisiert daher zuerst aus. In Laugen löst es sich sehr leicht auf und bildet das Natriumsalz, aus welchem sich durch Zusatz von Säuren das Amid wieder zurückbildet. Durch die Kohlensäure der Luft wird Amid aus der alkalischen Lösung ausgeschieden.

Para-toluolsulfonamid: ist fest, kristallisiert in durchsichtigen Blättchen, die einen Sm. P. von 137 Grad aufweisen, diese sind in kaltem Wasser im Verhältnis 1 : 510, d. h. schwer löslich.

Meta-amid, fest mit Sm. P. 107—108 kristallisiert in länglichen Blättern.

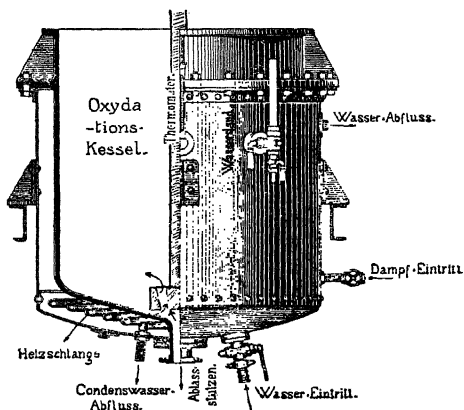
Gemische dieser beiden Amidisomeren, (o + p) wie sie im Rohamid vorhanden sind, schmelzen bedeutend niedriger und unscharf mit Zurücklassung von trüben Schmelzflüssen, die ebenfalls ein Kriterium für die Reinheit des Materials sind.

Ansatz: n. D. R. P. 768881; D. R. P. 77435; 170 kg Rohamid (S. P. 125—139), in 40 kg Aetznatron (95—97%ig), 300—400 L. Wasser, lösen bei 45—50 ° C; zum Ausfällen: 153 kg Salzsäure (20 %ig) verwenden, oder: 34 kg Rohamid, 9,6 kg Aetznatron, in 52,0 L. Wasser in der Wärme lösen und kristallisieren lassen. Kristalle sind o-reich; Lauge, Wasserzusatz und Temperatur sind wesentlich dabei. Die Kristalle werden in kaltem Wasser gelöst und mit Säure gefällt = angereichertes o-Amid.

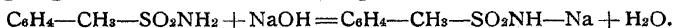
e) Darstellung von Saccharin aus Reinamid.

Oxydationsanlage.

o-Toluolsulfonamid vom Sm. P. 150—152 wird in schwach alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu o-Sulfamidobenzoesäure oxydiert, welche sich mit Mineralsäuren zum Sulfinid = Anhydrosulfaminobenzoesäure anhydrisieren lässt.

Der schwierigste Prozess in der ganzen Fabrikation ist die Oxydation. Dieselbe muss sehr sorgfältig überwacht werden, da sich sonst lästige Nebenprodukte bilden, die schwer wieder zu entfernen sind. Bei richtigem Verfahren geht die Reaktion sonst ziemlich glatt und bietet Ausbeuten, welche 90 % an Saccharin

in Bezug auf Reinamid erheblich überschreiten. Wesentlich ist die Einhaltung einer mässigen Oxydationstemperatur und das Verhältnis des Lösungsmittels zum angewandten Reinamid, sowie des Verdünnungsgrades. Ebenso bedeutungsvoll ist, dass bei der anzuwendenden Charge an Kaliumpermanganat dafür gesorgt wird, dass sich nicht alles Amid zur Säure oxydiert, sondern nur ca. 80—85 % des angewandten Amids. Es muss daher immer Amid, welches ziemlich rein ist, zurückgewonnen werden. Alle Nebenprodukte schmecken bitter und reduzieren den Süssigkeitswert

des Süßstoffs bedeutend. Als solche sind nennenswert o-Sulfaminobenzoesäure, o-Sulfobenzoesäure. Statt Kaliumpermanganat soll man, nach zweifelhaften Patentangaben, zur Oxydation auch elektrolytischen Sauerstoff verwenden können. (Siehe Heyden, D. R. P. Kl. 12. No. 85491).

Im Folgenden sollen die einzelnen Oxydationsphasen näher beleuchtet werden.

1. Löslichmachung des festen Reinamids durch die Wahl eines geeigneten alkalischen Lösungsmittels.

   $C_6H_4—CH_3—SO_2NH_2 + NaOH = C_6H_4—CH_3—SO_2NH—Na + H_2O$.

2. Bildung der Karboxylgruppe (——COOH) durch Oxydation der Methylgruppe im Toluol (—CH_3) vermittelst elementarem Sauerstoff. (Vermittler: Kaliumpermanganat = $KMnO_4$),

a) $2KMnO_4 = {}_3O + 2 MnO_2 + K_2O$ & $(K_2O + H_2O = KOH)$.

b) unverbrauchtes $KMnO_4 + KOH \longrightarrow K_2MnO_4$ (grün)
Kaliummanganat

c) $K_2MnO_4 + SO_2 = K_2SO_4 + MnO_2$ (als Manganschlamm),
farblos

d) $C_6H_4—CHHH—SO_2NHK + {}_3O = C_6H_4—COOK + H_2O$.
$\diagdown SO_2NH_2$.
o-Sulfamidobenzoesäure
Kaliumsalz

3. Entfernung des ausgeschiedenen Manganschlammes durch Filtration.
4. Abscheidung unoxydierten Amids aus dem farblosen Filtrat durch partielle Fällung mit Mineralsäuren und Rückalkalisierung mit Karbonaten (CO_2).
5. Abscheidung event. noch vorhandener Para-sulfamidobenzoesäure (Parasaccharin) vermittelst Mineralsäure (Kontrolle der Kristallformen mit Mikroskop).
6. Anhydrisierung der im Filtrat gelösten o-sulfaminbenzoesauren Kaliumsalzverbindung durch Behandeln mit Mineralsäure. (S = Säurerest).

o—C_6H_4—CO:OK + Säure = o—C_6H_4—CO —NH + KS + H_2O.
$\diagdown SO_2NH$:H $\quad$ $\diagdown SO_2 \diagup$
Saccharin.

Nach der Entfernung des braunschwarzen Manganschlamms kann nach den angegebenen Richtlinien aus dem Filtrat ein techn. reines farbloses Saccharin gewonnen werden, welches jedoch meist nochmals unter Verwendung von Tierkohle durch Umlösungsprozess gereinigt wird, da das, aus dem Prozess direkt hervorgegangene Produkt einen etwas niedrigeren (218—222) Sm. P. hat, der meist von Spuren des Paraderivates herrührt. (Verluste dabei 2—3 %). Ueber die Eigenschaften des Saccharins und seiner Nebenprodukte, sowie der Reinheitsgradbestimmung soll in einem späteren Abschnitt die Rede sein.

f) Die Darstellung von Kristallsaccharin.

(Na.salz des Saccharins).

Für die Darstellung des leicht lösl. Saccharins werden noch Spuren parasaccharinhaltiger Pulver verwendet, die einen Sm. P. von 214—218 Grad C. aufweisen. Aus der Mutterlauge der abgeschleuderten Kristalle kann nach bestimmtem Verfahren beim

nachträglichen Ausfällen mit Mineralsäure reines Saccharin erhalten werden.

Bei der Fabrikation der Kristalle ist insbesondere zu wissen von Wichtigkeit, dass der Wasserzusatz nach genau einzuhaltender Vorschrift berechnet wird. Haben wir zu wenig Wasser bei der Auflösung hinzugefügt, dann werden die Kristalle hart, spröde und unansehnlich, weisen trübe Flecken auf und gehen schwer vom Faden.

In einem offenen kupfernen Doublefond event. verbleitem Holzfass mit Bleischlangen, werden zuerst einige Kilos Natronlauge (34 %ig) eingefüllt. Hierauf wird erwärmt (50°) und weiter etwas genau abgemessenes Wasser zugefügt. In diese heisse Lösung wird das Saccharinpulver langsam unter gutem Umrühren (Rührwerk aus Kupfer) eingegeben. Nach Verbrauch von ca. 3/4 der berechneten Laugenmenge wird weiter solche zugesetzt, bis die Lösung gerade schwach rosa auf Phenolphtaleïnpapier reagiert (für 100 kg Saccharin [tr.] ca. 120—130 kg Natronlauge 31—32 %ig nötig); sodann noch vorsichtig Wasser zugefügt, in der Weise, dass das Totalgewicht von Wasser und Lauge = demjenigen des angewandten trockenen Saccharins ist. Diese Lösung wird kurz auf eine Temperatur von ca. 60—70 Grad gebracht und durch Baumwollfilz heiss in einen vorgewärmten, emaillierten, runden Kessel filtriert. Die Lösung (heiss) hat in Baumégraden gemessen ca. 28—29 Grad. Auf diesen Kessel wird ein Rahmen aufgelegt, an welchem mit Bleikugeln gestreckte Schnüre in die Flüssigkeit eintauchen. Der Kessel wird mit gut schliessendem Deckel aus Holz und durch Eindeckung der Oeffnungen mit Emballagetuch verschlossen, um eine möglichst langsame Abkühlung zu erreichen, die etwa 3—4 Tage dauert bis zur vollständigen Abkühlung. Nach dieser Zeit wird der Deckel entfernt, die überstehende Mutterlauge in emaillierte Kessel abgeschöpft und die Kristalle mit einem Holzhammer von der Wandung entfernt. Dieselben sammelt man in einem Sack und schleudert die anhängende Lauge in einer Kupferzentrifuge ab. Die Ausbeute an Kristallen schwankt zwischen 50—55 % der angewandten Saccharinmenge. Die Kristalle enthalten ca. 75—76 % Saccharin, der Rest ist Natriumhydroxyd und Kristallwasser. Die Mutterlauge

wird mit Tierkohle gereinigt und liefert nach Ausfällen mit Säure, bei richtiger Verarbeitung, ganz reines, weisses Saccharin vom Sm. P. 223 Grad. Gelb gewordene Mutterlaugen können auch durch Zusatz von etwas Kaliumpermanganat geklärt und hernach filtriert werden. Bei diesen Kristallations- und Ausfällungsmethoden treten einige Prozente (ca. 5 %) Verlust an Saccharin auf, sodass die Umkristallation praktisch und finanziell weniger zu begrüssen ist. Es ist daher besser, um diesen vermeiden zu können, die Mutterlauge als solche direkt zu verwerten.

Die Kristalle können die Grösse einer Wallnuss erreichen, verwittern an trockener Luft, d. h. werden undurchsichtig, müssen daher stets in feuchten Räumen unter Vermeidung von Luftzug aufbewahrt werden.

Sie gelangen in Pergamentsäcken, Blechbüchsen oder Leinwandsäcken in den Handel, werden jedoch auch getrocknet, gepulvert und in dieser Form als kleine Tablettchen verwendet. (Verlust beim Trocknen ca. 13—14 % vom Kristallgewicht (H_2O). Getrocknetes, entwässertes Kristallosepulver ist ca. 500fach süss.)

6. Die chemische Untersuchung des Saccharins.

($C_7H_5O_3NS$) (Mol. Gew. 183,1.)

a) Eigenschaften.

Löslichkeit: (Nach Pharmacopoea helv. 1907.) Weisses, kristallinisches Pulver, das geruchlos ist und ausserordentlich süss schmeckt. Es löst sich in kaltem Wasser (15 Grad) im Verhältnis 1:335—350 d. h. sehr schwer; in heissem Wasser 1:28; in kaltem Aethylalkohol 1:30, in heissem Alkohol ca. 1:5 cc.; in Aether 1:95 (oder 132 ccm); in Trichloräthylen bei 15° zu 0,012%; in kaltem Benzol 1:1900, in heissem 1:221; in kaltem Xylol 1:2222, in heissem 1:60; in Essigäther 1:20; in Essigsäureamyläther 1:50; in fetten Oelen (Leberthran, geschmolzener Butter oder Fett, Sesamöl, Leinöl, Baumwollöl, Mohnöl, Provinceöl, Ricinusöl, Glycerin) heiss ca. 1:1000 = 0,1%; beim Erkalten Ausscheidung einer Emulsion. Ferner löst sich Saccharin in Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd,

Aceton, wenig dagegen in Benzin, Toluol, Xylol, Methylalkohol, Eisessig, Amylalkohol, besser jedoch in Salpetersäure, schwerer in Schwefelsäure und gar nicht in Salzsäure; sehr leicht löslich in Ammoniak, Lauge, Sodalösung. Die Löslichkeit des S. ist in Alkohol von 15 Grad viel bedeutender als im Wasser, wo sich nur 2,5 gr im Liter lösen. So lösen sich in 1000 gr Aethylalkohol bei einer Grädigkeit des Alkohols von

10	20	30	40	50	60	70	80	90	100%
4-5,4,	6-7,4,	9-11,5,	12-20,	16-27,6,	20-29,	29-31,	28-32,	27-31,	26-30 gr

Bei 70—80%igem Alkohol haben wir ein Maximum. In wässerigen Lösungen verschiedener Substanzen bleibt die Löslichkeit von Saccharin konstant, unabhängig von deren Konzentration; z. B. 4,5 gr Saccharin lösen sich in 1 Lt. 10, 20, 30%iger Zuckerlösung oder 5 gr in 10, 20, 30%igem Stärkesyrup (Traubenzucker aus Stärkemehl) ferner 5 gr in 10, 20, 30%iger Glycerinlösung. Die Löslichkeit steigt dagegen in schwachen Säuren mit deren Konzentration (Weinsäure: 5—6 gr; Citronensäurelösung 5—10 gr; Essigsäurelösung: 5—8 gr im Liter Wasser, wobei die Säurelösungen so ca. 5—15%ig zu nehmen sind.

b) Kristallographisches.

Saccharin kristallisiert je nach Kristallwassergehalt in verschiedenen Formen je nach dem angewandten Lösungsmittel oder auch Fällungsmittel. Aus Wasser ergeben sich monokline, rhoboederartige Blättchen mit Achsenverhältnissen (nach Aetzfigur) 1,3565 = a; : 1 = b : 0,4298 = c. (beta = 94 Grad 3'). Gelegentlich trifft man auch Rhomben oder sechseckige Blättchen aus Alkohol kristallisiert. Häufiger aber entstehen durch zwillingsartige Verwachsungen der sechseckigen Blättchen insbesondere bei langsamer Kristallisation aus verdünnten Lösungen spiessartige Aggregationen ähnlich wie beim Mineral „Speerkies". In dicken, kompakten Prismen erscheint das Saccharin aus konz. Essigsäure, aus Aether gelegentlich scheinbar aus hexagonalen Täfelchen. Bemerkenswert ist, dass die frischen Kristallprismen aus Aceton, Luminiszens zeigen, d. h. beim Zerbrechen im Dunkeln aufleuchten. Durch Sublimation erhaltenes Saccharin trat in langen dünnen dreiseitigen Tafeln auf. (720 m/m Vac. bei 300—350 Grad.) Bei unreineren

Saccharinsorten sieht man im Mikroskop nach dem Auflösen in Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure die spiessförmig verwachsenen Saccharinkristalle neben, in der Minderzahl vorhandenen, feinen, dunkeln, konzentrisch zu Kugeln gruppierten Nadeln der Parasulfaminobenzoesäure (Parasaccharin).

Schmelzpunkt: Reinstes Saccharin schmilzt bei 224,5 Grad C. corr. 227—228 (99,81 %ig). Die Handelssaccharine weisen jedoch meistens Schmelzpunkte von nur 222—223 Grad C (uncorr.) auf. (96—99%ig), sind aber als pharmaceut. Mittel rein genug. Die britische Pharmacopoea verlangt von dem „Glusidum" einen Schm. P. von 218,8—220 C. (426—428 Grad Fahrenheit); die österr. Ph. verlangt 219—220 Grad C.; die helvet. Ph. gibt 223,5 Grad C. an. Bei den Ablesungen kommt es darauf an, wie rasch man erhitzt und wie man abliest. Nimmt man den Punkt, wo am Kapillarboden ein Tropfen entsteht als Ausgangspunkt an, bis zu dem Punkte, wo die ganze Masse geschmolzen ist und ganz klar wird, dann kann man bei Handelssaccharin einen Schm. P. resp. Siedepunkt schon bei 218 oder 219 Grad feststellen. Die reine Ware muss innerhalb eines Grades schmelzen, keine Trübung durch Paraprodukte oder Verunreinigungen aufweisen und nach dem Erstarren des Schmelzflusses eine rein weisse Masse hinterlassen, insofern bei den Schmelzpunktbestimmungen keine Zersetzung eintritt. Erhitzt man eine kleine Messerspitze der Substanz auf dem Platinblech vorsichtig, dann schmilzt sie, die Masse wird braun, die brennbaren Dämpfe riechen nach bittern Mandeln und sind etwas süsslich schmeckend, wenn man sie an der Zunge vorbei streichen lässt (Zollkontrolle). Auf dem Platinblech dürfen als Rückstand nur Spuren, die kaum sichtbar sind, hinterbleiben. (Aus 1 gr Sacch. darf nicht mehr als 0,005 gr Asche = 0,5% hinterbleiben; gute Saccharinmarken weisen nur ca 0,098 %; 0,06%; 0,063 % oder 0,04% Asche auf.

c) Geschmackprobe.

Saccharin purum oder in Alkalien gerade neutral gelöstes, soll noch in einer Verdünnung von 1 : 100000, d. h. wenn man 0,01 gr Substanz in 1 Lt. Wasser löst, deutlich süss schmecken (Rohrzucker nur bei Verdünnung 1 : 200 noch nachweisbar süss). Zum Auflösen von Saccharin sollen möglichst kalkarme Wässer angewandt,

zudem nicht lange gekocht werden, damit keine Verseifung und somit keine, den Geschmack ungünstig beeinflussenden Bitterstoffe, Zersetzungsprodukte entstehen. (Siehe ferner Einleitung).

Während sich 100 gr reines Saccharin ungefähr in 35—40 Lt. kaltem Wasser lösen, können 100 gr Kristallsaccharinpulver in Wasser von ca. 17° C. schon in ca. 115—120 ccm Wasser zur Lösung gebracht werden. Bei Saccharin mit Bicarbonat (110 ×) reichen für 20 gr ca. 140 ccm Wasser von 20° C. zum Auflösen aus. (Konz. Lösung.) Das Kristallsaccharin (Saccharinnatrium) ist in Alkohol schwer löslich, während das raffinierte Saccharin sich in demselben verhältnismässig leicht löst (1 : 30). Durch starke Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) wird aus den Saccharinnatriumlösungen das Saccharin ausgeschieden als weisses Pulver. Für die praktische Verwendung von Süsstoff ist zu beachten, dass Lösungen, die längere Zeit aufbewahrt werden, nicht mit kalkhaltigem Wasser hergestellt werden sollen, und dass das Saccharin nie mit einer andern, insbesondere sauren Flüssigkeit zusammengekocht werden darf, da die sich alsdann bildenden Verseifungsstoffe (Benzoesäurederivate) den Geschmack unangenehm beeinflussen. Zur Neutralisation von 10 ccm einer 0,1 %igen Saccharinlösung werden 5,8 ccm $\frac{n}{100}$ Kalilauge verbraucht. Durch Saccharin wird aus kohlensauren, essigsauren, schwefligsauren Salzen die Säure ausgetrieben. Chemisch wird Benzoesäuresulfinid durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, selbst bei 150° C. und Autoklavendruck nicht verändert. In alkalischer Lösung wird es durch nascierenden Wasserstoff nicht angegriffen. Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd greifen es nicht an, ebensowenig Halogene und Salpetersäure in der Kälte. In der Wärme jedoch hydrolysiert Salpetersäure das Saccharin und oxydiert die Sulfogruppe zu Schwefelsäure. Mit Salzlösungen vieler Metalle (Blei, Zink, Quecksilber, Calcium, Kupfer, Magnesium, Barium, Strontium, Eisen, Mangan, Nickel) bildet es Niederschläge. Von diesen ist derjenige mit Merkuronitrat der empfindlichste, Merkurinitrat ist weniger empfindlich; ausserdem ist der hiermit hervorgerufene Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslich. Neutrale Saccharinlösungen (Natriumsalz oder Kaliumsalz) werden durch Lösungen von Chinin und Brucin gefällt, nicht

durch Strychnin, Morphin und Cocain. Löst man Saccharin in einer 25%igen Kalilauge und fügt dann Brom hinzu bis zur Gelbfärbung, so entsteht nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag. Erhitzt man Saccharin mit wenig konz. Schwefelsäure und Resorcin, so tritt eine gelbrote, später dunkelgrüne Färbung ein. Wird diese Masse in Wasser gelöst und mit Natronlauge übersättigt, so bemerkt man eine intensiv grüne Fluoreszens. (Diese Identitätsreaktion tritt bei andern organ. Substanzen auch ein.) Saccharin wirkt in wässriger Lösung als schwache Säure, zeigt daher auch elektrische Leitfähigkeit.

Süssigkeitsgrad: Saccharin raffiniert ist etwa 550 mal so süss wie Rohrzucker und ca. 825 mal so süss wie Honig oder Traubenzucker. Kristallsaccharin jedoch 450 mal so süss wie Rohrzucker, jedoch nur ca. 675 mal so süss wie Honig oder Traubenzucker. Für die Bestimmung des Süssigkeitsgrades ist zu erwähnen, dass indischer Rohrzucker sich zu Rübenzucker verhält wie 6:5 d. h. dass ersterer süsser ist.

d) Vorprüfung auf Saccharin.

Die chemische Untersuchung der im Handel vorkommenden Zubereitungen (Kristalle, Pulver, Tabletten, Plätzchen usw.) künstlicher Süßstoffe hat sich zu erstrecken:

1. Auf den Nachweis, der Art und Menge des in jenen Zubereitungen enthaltenen reinen Süßstoffes.
2. Auf die Bestimmung des Wassers und auf den Nachweis der Art und Menge der anderweitigen Stoffe, welche dem reinen Süßstoffe zur Erhöhung seiner Löslichkeit in Wasser oder zur Herabminderung seiner Süsskraft und zur Ausgleichung beigemengt worden sind.

a) Hat man ein Saccherinpulver zu prüfen, dann gibt man zunächst eine Messerspitze voll der Substanz auf Platinblech und erhitzt vorsichtig über kleiner Flamme. Die Substanz schmilzt und verbrennt unter Abgabe eines süsslich, nach verbranntem Zucker in Erscheinung tretenden Geruches mit Hinterlassung merklichen Rückstandes von Kohle, der bei weiterem Erhitzen ganz verschwindet. (In Ermangelung eines Platinbleches genügt ein kleines, einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen).

b) Eine weitere kleine Substanzmenge wird in einem Reagensglas mit wenig kaltem Wasser versetzt und umgeschüttelt. Hierbei kann folgendes sich zeigen:

1. Die Substanz löst sich nur in Spuren auf, und schwimmt obenauf, was auf unlösl. Saccharin hinweist. (Lösung schmeckt stark süss.)
2. Die Substanz löst sich glatt auf auf ohne Gasentwicklung, weist auf lösl. Saccharin = Natrium, Kalium, oder Ammoniumsalz, event. Magnesiumsalz hin. Lösung schmeckt stark süss und reagiert neutral (event. Parasäurenatron, Lösung bitter).
3. Die Substanz löst sich unter Entwicklung von Gasbläschen (Kohlensäure) (event. in der Wärme) glatt auf, deutet auf ein Gemisch von Saccharin mit einem Alkalikarbonat oder Bikarbonat hin. Lösung schmeckt stark süss (Tabletten), reagiert neutral und ist farblos.

c) Etwas Substanz wird im Reagensglas vermittelst heissen Wassers allein oder durch Zusatz einiger Tropfen reiner konz. Natronlauge in Lösung gebracht und mit wenig konz. reiner Salzsäure angesäuert (L). Eine kristalline Ausscheidung wird unter dem Mikroskop geprüft (sechseckige helle Blättchen, die sich spiessartig übereinanderlagern, deuten auf Saccharin, dunkle, igelartige Häufchen auf Parasaccharin). Weitere Fremdkörper treten in andern Formen auf (siehe Kristallformtabelle). Der abfiltrierte Niederschlag muss nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen einen Sm. P. von mindest 218—220 Grad haben.

d) Die Substanz schmeckt auf der Zungenspitze zuerst intensiv süss, dann bitter.

Im Falle a) wird der Schmelzpunkt der Substanz bestimmt (223 bis 224° [corr.] bei reinem Handelssaccharin, bei chem. reinem 227—228° [corr.] bei technischem 216—220) (Correktur = + 2—4 Grade C.). Im Falle b) muss die Substanz auf Platinblech nach dem Glühen einen weissen, in kaltem Wasser lösl. und auf Lackmus alkalisch reagierenden Rückstand (Na- oder K-oxyd) hinterlassen. Das Ammonsalz ist schädlich beim Genuss und gibt in wenig Wasser gelöst, mit konz. Natronlauge versetzt und erwärmt Ammoniakgas ab, erkenntlich am Geruch und durch Bläuung von rotem feuchtem Lackmuspapier. Ob eine Natron oder Kalisalzlösung vorliegt zeigt

sich aus der Flammenfärbung des Rückstandes, ist dieselbe stark gelb, dann haben wir Natriumsalz, ist sie etwas rötlich und erscheint im Kobaltglas violett, dann ist ein Kalisalz vorhanden.

Prüfung auf Aschengehalt: 1—2 gr fein gepulvertes Saccharin werden in einem Platintiegel oder Porzellantiegel mit kleiner Flamme vorsichtig erwärmt. Die Masse schmilzt, zersetzt sich unter Entweichen süsslich, bittermandelölartig riechender, brennbarer Dämpfe, verkohlt allmählig und hinterlässt nach stärkerem Erhitzen, bis nur noch ein weisslicher Rückstand bleibt (Gelbfärbung rührt von Eisen her). Asche, soll im Max. 0,5 % betragen, dieselbe ist auf Kochsalz, Kalk, Eisen, Kupfer, Blei, Magnesium Natrium oder Kalium zu prüfen vermittelst Flammenfärbung (Natrium = gelb, Kalium = violett; Kalzium = ziegelrot; Kupfer = blaugrün) oder dann durch Fällungsreaktionen. Auf einem Platinblech dürfen nach Erhitzen nur Spuren Asche zurückbleiben.

Wasserlöslichkeit: Saccharin muss sich klar in kaltem Wasser (1:335—350, nach andern Angaben 1:770); ohne Hinterlassung von Verunreinigungen zu einer farblosen Lösung auflösen, welche schwach sauer auf Lackmus und auf Congopapier grau reagiert. Die Lösung muss stark süss schmecken. In siedendem Wasser ist das Lösungsverhältnis 1:28; in Aethylalkohol 1:30; in Aether 1:95; Parasaccharinhaltige Produkte sind schwer lösl. in Aether.

Zeigt sich beim Auflösen der Substanz in kaltem Wasser Gasentwicklung (Kohlensäure) dann ist eine Mischung von Saccharin mit einem Karbonat, gewöhnlich Natriumbikarbonat vorhanden (Es existieren auch gebrauchsfertige Lösungen von Bikarbonat und Saccharin, die mit Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure aufbrausen und das Saccharin in Kriställchen als weisses Pulver ausscheiden. Diese lassen sich unter dem Mikroskop erkennen. [Speerkiesform-Nadeln]. (Siehe Kristallformen-Tabelle.)

Löst sich die Substanz leicht in kaltem Wasser ohne Entwicklung von Gasblasen (CO_2) so ist ein Natrium, Kalium, Magnesium oder Ammoniumsalz anwesend (Entscheidung durch Aschenbestimmung), beim Ammonsalz durch Entwicklung von Ammoniakgas mit Zusatz von Alkali bei schwachem Erwärmen (siehe Vorprüfung).

Nachweis von Para-sulfaminobenzoesäure (Parasaccharin.) 1 gr des feinst zermahlenen Pulvers (Saccharin, nicht Kristallsaccharin) wird mit (100 T) 70—80 gr Aether von 15—20 Grad einige Minuten gut geschüttelt. Löst sich die ganze Substanz glatt auf, dann ist daraus zu schliessen, dass dieselbe nur Spuren Parasaccharin enthält, bleibt ein unlöslicher, weisser organ. Rückstand, dann wird derselbe abfiltriert, bei 100 Grad getrocknet und dessen Schmelzpunkt bestimmt. Ist derselbe höher als 225, dann ist Anwesenheit von Parasaccharin möglich, dessen Sm. P. 275—280(288) (unter Zersetzung) ist. Dieses Parasaccharin ist sehr schwer löslich in Wasser und Aether, die Lösung reagiert kaum sauer auf Lackmus und zeigt auf Congopapier gar nicht an. Es löst sich hingegen leicht in Alkohol. Durch Zusatz, einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Alpha-naphtol zu der wässrigen Lösung der Parasäure tritt Violettfärbung ein.

Eine weitere Trennungsmethode besteht in der verschiedenen Löslichkeit von Saccharin und Parasaccharin in Xylol. Man löst das Saccharin in der 10fachen Menge Xylol siedend am Rückflusskühler solange auf, bis der Rückstand (Parasacch.) nicht mehr süss ist. Das Saccharin löst sich leicht in sied. Xylol auf (1 : 60) während Parasaccharin darin sehr schwer lösl. ist (1 : 2298) (siehe D. R. P. 87187) und als Rückstand verbleibt.

Nach einer andern Methode löst man Saccharin in möglichst wenig Wasser unter Zugabe einiger Tropfen konz. Natronlauge oder besser Ammoniak (wenn Kristallsacch. vorhanden direkt in wenig Wasser lösen) und neutralisiert diese Lösung mit Essigsäure (Phenolphtaleïn). (Bildung von Natriumacetat oder Ammonacetat, weil darin Parasaccharin schwer lösl.). Bildet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag, dann ist Parasacch. vorhanden. Doch ist es vorteilhaft ca. 12 St. stehen zu lassen, da bei geringeren Mengen die Ausscheidung erst allmälig erfolgt. Hat sich nach 24 St. nichts ausgeschieden, dann wird 1 gr der Substanz am Rückflusskühler 1—2 St. mit 10 ccm konz. Salzsäure erhitzt, die Lösung alsdann auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit wenig heissem Wasser aufgenommen und 24 St. stehen gelassen. Wenn nur wenig Parasaccharin da ist, dann tritt Ausscheidung in Form von glänzenden Blättchen ein, die man filtriert, trocknet und

Sm. P. bestimmt (ca. 280). Im Filtrat erhält man nach starkem Ansäuern mit Salzsäure das Saccharin als kristalline Ausscheidung, welches erforderlichenfalls durch Umkristallisieren gereinigt wird. (Sm. P.)

Prüfung auf fremde organ. Substanzen: 1 gr Saccharin in 70%iger reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbad auflösen durch gelindes Erwärmen. Ist die Färbung dunkler als strohgelb, dann sind organische Verunreinigungen oder Verfälschungen anzunehmen, welche die Löslichkeit des Reinsaccharins erhöhen können (Zucker färbt braun).

Prüfung auf Ammonsalze: Mit Magnesia und Wasser oder auch reinster Natronlauge allein (letztfalls Prüfung mit Nessler's Reagens) erhitzt, darf sich kein Ammoniakgeruch entwickeln, der von Ammonsalzen herrühren würde. (Ammoniakdämpfe bläuen rotes, angefeuchtetes Lackmuspapier.)

Prüfung auf Salicylsäure: Eine konz. Saccharinlösung darf sich mit Eisenchlorid nicht violett färben, eine event. eintretende Färbung deutet auf Anwesenheit phenolartiger Körper hin.

Zur genaueren Identifizierung der Substanz müssen alsdann eine Feuchtigkeitsbestimmung, Saccharin und Parasäurebestimmung und weitere Bestimmungen über andere anorganische oder organische Verunreinigungen, wie Kochsalz, Stärkezucker, Milchzucker, Rohrzucker, Parasäurenatron, Ammonsalze usw. ausgeführt werden.

Saccharin kann, was zwar selten gemacht wird, durch Elementaranalyse im Verbrennungsrohr bestimmt werden (C. H. O. N.) = 45,87% C.; 2,75% H; 26,21% O; 7,65% N; 17,52% S.

e) Qualitative Prüfung.

1. Saccharinreagens Riegler: Man stellt sich eine Lösung von diazotiertem Paranitranilin her (aus 2,5 gr p-Nitranilin + 25 Wasser + 5 reiner Schwefelsäure + 25 Wasser, dazu 1,5 gr Natriumnitrit in 20 Wasser und das ganze auf 250 ccm auffüllen mit H_2O). Hierauf bedient man sich einer Lösung bestehend aus 0,015 gr Saccharin in 10 cc. aq. + 2 Tropfen einer 10%igen, reinen Natronlauge, lässt tropfenweise (10 Tr.) des früher hergestellten Reagens zufliessen bis die grüngelbe Farbe verschwunden ist, schüttelt mit Aether aus (10 ccm), lässt die wässerige Schicht ab und unterschichtet den Aether mit

20—30 Tr. 10%iger Natronlauge. An der Grenzzone tritt ein grüner Ring auf, beim Umschütteln färbt sich der Aether grün. Lässt man die wässerige Schicht nochmals ab und schüttelt die ätherische Schicht mit Ammoniak, dann entfärbt sich der Aether und die wässerige Schicht wird blaugrün. Je reiner das Saccharin ist, umso schöner die Färbung.

2. Erhitzt man 0,005 gr Saccharin mit 0,01 gr Resorcin und 2—3 Tropf. konz. Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit dunkelgrün geworden ist und verdünnt mit Wasser, so beobachtet man nach Zusatz von Alkali plötzlich Grünfärbung und erhält eine Flüssigkeit, mit im durchfallenden Licht rötlicher, im auffallenden Licht stark grüner Fluoreszens. (Bei Anwendung von 0,001 gr Saccharin noch nach Verdünnung mit 5—6 Lt. Wasser zu sehen.)

3. Durch Ueberführung in Salicylsäure, indem man 5 ccm einer Saccharinlösung (1 : 2500) mit 2 Tropfen einer Eisenchloridlösung (aus 2 ccm offizineller Eisenchloridlösung + 98 ccm Wasser) mit 2 ccm 0,05 volum%igem Wasserstoffsuperoxyd $^1/_2$—$^3/_4$ St. im Dampfbad erwärmt: Violettfärbung zeigt Anwesenheit von Salicylsäure an (siehe Ley, Chem. Ztg. 1901, Nr. 25, Seite 424), oder indem man Saccharin mit Aetznatron auf 250° erhitzt, = Salicylsäure. Schmelze in Wasser lösen, ansäuern mit Schwefelsäure, mit Aether ausschütteln, Aether verdunsten lassen und Rückstand im Wasser lösen; Lösung gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung.

4. Bestimmung des Schwefels durch Ueberführung in Schwefelsäure: Man schmilzt 0,1 gr Substanz mit 25—50 gr chem. reinem Kaliumhydroxyd im Platintiegel bis die Masse in ruhigen Fluss gekommen ist und die Gasentwicklung aufhört. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, fügt 75—100 ccm Bromwasser zu, säuert mit konz. Salzsäure an, kocht das überschüssige Brom weg und fällt heiss den Schwefel als Bariumsulfat mit Bariumchlorid. Diese Methode geht aber nur bei Abwesenheit von Parasaccharin oder andern Verunreinigungen. (Man kann auch die Substanz durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zu Schwefelsäure oxydieren und diese mit Bariumchlorid nachweisen.)

5. Durch Nachweis als Sulfid in einer Natronschmelze vermittelst der Heparreaktion auf Silber oder dann mit Nitroprussidnatrium. (Violettrote Färbung.)
6. Man dampft Saccharin mit Salpetersäure zur Trockne und übergiesst nach dem Erkalten mit 50%iger alkohol. Kalilauge. Breitet man nun diese Flüssigkeit in einer Porzellanschale aus und erhitzt, ehe dieselbe wieder zusammengelaufen ist rasch, von unten her, so treten die Farben blau, rot und violett auf.
7. Wird eine Saccharinlösung mit $^1/_2$%iger bikarbonatalkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung bei 37 Grad ca. 12 St. oxydiert, dann lassen sich mit einem stark empfindlichen Phenolreagens, z. B. Folin und Denisreagens (siehe Chem. Zentralblatt 1902 (2) S. 1239) Spuren Phenol durch Blaufärbung erkennen. (Versuche von O. Beyer 1917 Zürich).
8. Prüfung nach Kastle:
   5 ccm Phenol (rein) und 3 ccm Schwefelsäure 5 Min. auf 160 bis 170 Grad erhitzen, in Wasser auflösen und alkalisch machen mit $\frac{2n}{1}$ NaOH. Purpur-rosenrote Färbung (bis 0,025 mgr Saccharin) zeigen Anwesenheit von Saccharin an.
9. Saccharinbestimmung (nach Klostermann und Scholta). Saccharin wird mit Salzsäure gekocht, dabei geht es in o-Sulfobenzoesäure über, bezw. deren saures Ammonsalz. Durch Behandeln des Trockenproduktes mit P_2O_5 wird das Anhydrid davon gebildet, das sich, wenn gleichzeitig Phenol anwesend ist, zu einem Sulfophenolphtaleïn kondensiert, dessen gelbe wässerige Lösung mit Alkali blaurote Färbung ergibt, was auf Phtaleïne deutet. Nach dieser Methode soll man noch 1 mgr Saccharin erkennen können.

Das Saccharin wird in Lebensmitteln durch Ausschütteln aus saurer Lösung mit Aether-Petroläther gewonnen, das Lösungsmittel wird verdunstet, der Rückstand einige Minuten mit 10%iger Salzsäure gekocht und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mehrmals mit 10 ccm einer Mischung gleicher Teile Aether und Chloroform kalt ausgezogen, bis ein etwa vorhandener Geruch von Vanille verschwunden ist. Man kann auch einen Teil des Ungelösten in Schwefelsäure lösen und Phloroglucin zufügen. Bei Gegenwart von Vanillin entsteht eine starke Rotfärbung. Ist Vanillin abwesend, dann prüft man einen Teil des Salzsäure-

rückstandes mit Nessler's Reagens. Bei negativem Ausfalle der Reaktion kann kein Saccharin vorhanden sein. Bei positiver Reaktion löst man den Rückstand in etwas Phenol und tropft die Lösung in einen Porzellantiegel auf Phosphorpentoxyd. Die Bildung eines roten Farbstoffes, der sich in Wasser mit gelber Farbe löst und auf Zusatz von Alkali blaurot wird, beweist die Gegenwart von Saccharin. Auf Zusatz weniger Tropfen Schwefelammon darf die Farbe nicht sofort verschwinden, wie es bei Triphenylmethanfarbstoffen der Fall ist.

Prüfung auf Verunreinigungen.

a) Anorganische: Kochsalz, Soda, Kreide, Bikarbonat etc. Eisen, Magnesium, Calcium, Ammonkarbonat, Ammonbikarbonat, Ammonsulfat, Natriumsulfat, Schwerspath usw.

b) Organische: Rohrzucker, Milchzucker, Stärkezucker, Traubenzucker, Sulfamide, o-Sulfamidobenzoesäure, p-Sulfamidobenzoesäure, Benzoesäure und Salicylsäure, Saccharinnatrium (ortho und para) etc.

Prüfung auf Zucker (Mannit): Beim Kochen des Süßstoffs tritt Bräunung ein. 0,5 gr Substanz löst man in 10 cc. Wasser und setzt 5 cc. Sodalösung (1:10) zu, schüttelt um und filtriert nach einigen Minuten. Zum Filtrat, gleichviel ob darin eine nachträgliche Trübung entsteht oder nicht, gibt man 5 cc. Natronlauge und erhitzt zum Sieden. Es muss ein brauner Niederschlag entstehen und eine farblose Lösung. Eine blaue Lösung zeigt ev. Mannit, Traubenzucker, Milchzucker an. Eine andere Bestimmung auf Rohrzucker ergibt sich aus folgendem: 1—2 gr Substanz werden in 10 cc. Wasser aufgeschlemmt und soweit möglich gelöst, dann setzt man etwas konz. Salzsäure zu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad. Hierauf wird die Lösung mit Natronlauge nahezu neutralisiert, etwas Fehlingslösung hinzugesetzt und wieder erhitzt. Tritt Abscheidung von reduz. Kupfer (rotbrauner Satz) ein, dann ist Rohrzucker vorhanden. Die quantitative Bestimmung des Zuckers erfolgt nach allgemein üblichen Methoden.

f) Quantitative Vorbestimmung von Saccharin.

a) Durch Titration:

18,31 gr Saccharin (parafrei) werden in einem Becherglas abgewogen und mit 100 Normalnatronlauge (aus Bürette) unter

Umschütteln kalt gelöst. Dann setzt man ca. 8 Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu (wird rot) und titriert mit Normalschwefelsäure (bis farblos) zurück.

100 — Anzahl cc. $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure = % Saccharin.

Diese Methode eignet sich gut für eine Betriebskontrolle, z. B. für die Bestimmung des feuchten, ausgeschleuderten Saccharins, oder eines trockenen Pulvers.

Quantitative Bestimmung von Saccharin
(allein oder in Mischungen).

b) Durch Zersetzung:

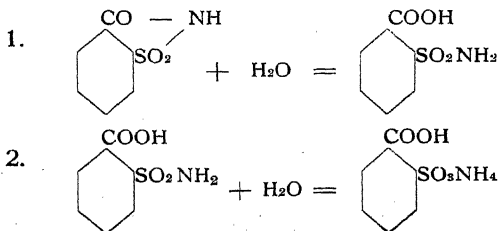
1. Wassergehalt: 0,5—1,0 gr Saccharin werden im Trockenschrank bei 105—110 Grad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (0,1—0,3—1,0 % H_2O). Wenn jedoch Bikarbonat oder ein anderes, leicht zersetzliches Salz dabei ist, geht die Bestimmung nicht, weil Kohlensäure abgeht. Es muss daher hier eine Feuchtigkeitswasserbestimmung im Rohr bei 105—110 Grad unter Einleiten trockener Luft ausgeführt werden, sodass das Wasser im Chlorkalciumrohr extra gewogen werden kann; an das $CaCl_2$rohr wird ein Kaliapparat angeschlossen und die, der absorbierten Kohlensäuremenge äquivalente Menge Wasser vom Gesamtwasser subtrahiert. (Bei Bikarbonatsaccharinmischungen kann man auch das feine Pulver im Exsiccator über konz. Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz trocknen.)
2. Aschengehalt: 1—2 gr Substanz wird in einer kleinen Platinschale oder Tiegel vorsichtig erwärmt, bis die Verbrennung der organischen Substanz vorüber ist. Nachher weiter erhitzen bis zur Rotglut, erkalten lassen im Exsiccator und wägen. Findet man mehr als 1—2 % Asche, dann muss der Rückstand weiter untersucht werden (Prüfung auf Na, K, Fe, Ca, Mg nach Spezialreaktionen; nach Pharmacopoea helv. darf nicht mehr als 0,5 % Asche vorhanden sein für 550-faches Saccharin). Die qualitative Vorprüfung gibt hierüber Anhaltspunkte und ist stets durchzuführen. Die quantitative Bestimmung von Natrium erfolgt folgendermassen: Man

feuchtet 0,5—1,0 gr der Substanz im Platintiegel mit wenig Tropfen konz. Schwefelsäure an und verascht vorsichtig. Aus dem gefundenen Natriumsulfat berechnet man durch Multiplikation mit 0,3243 den Gehalt an Natrium.

Um zu erfahren, ob das Natrium bei in kaltem Wasser unlöslichem Saccharin vom, beim Herstellungsprozess nicht vollständig ausgewaschenen, Natriumsulfat oder Natriumchlorid herrührt, kann man den Rückstand aus direkter Veraschung der Substanz mit Wasser aufzulösen versuchen, säuert die Lösung mit konzentrierter Salpetersäure an und fällt event. vorhandenes Chlor (aus dem Chlornatrium=Kochsalz) mit Silbernitratlösung, wobei ein, in Ammoniak leicht löslicher, weisser Niederschlag entsteht. (Event. Sulfat wird mit Bariumchlorid bestimmt.)

3. **Bestimmung von Saccharin neben Parasaccharin** (nach Lunge-Berl. Band III, S. 986). Man erhitzt in einem 1/2 L. Erlenmeyerkolben 10 gr feines Pulver (oder direkt auch Tabletten oder Kristallsaccharin) mit 100 cc. reinster 73 %iger Schwefelsäure (aus 66 T. konz. $H_2SO_4 + 34$ cc. H_2O) unter sehr häufigem Umschütteln 5—6 St. lang auf siedendem Wasserbad (bei nur wenig Saccharin oder bei Zuckerbeimengungen erhält man eine braune Flüssigkeit, die man filtriert, wenn stark verunreinigt). Das Saccharin wird hierbei vollständig in o-sulfobenzoesaures Ammon übergeführt, während die Parasäure (p-Sulfaminobenzoesäure) sich in der Wärme nur vorübergehend löst, jedoch praktisch so gut wie unzersetzt bleibt. Die Umsetzung geht in 2 Phasen vor sich: (Zerfall des Saccharins in o-Sulfobenzoesäure und Ammonsulfat beim Zersetzen mit H_2SO_4). (Methode nach **Hefelmann.**)

1. $C_6H_4\left\langle{CO - NH \atop SO_2}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle{COOH \atop SO_2NH_2}\right.$

2. $C_6H_4\left\langle{COOH \atop SO_2NH_2}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle{COOH \atop SO_3NH_4}\right.$

Das Erhitzen wird solange fortgesetzt bis ein, mit Wasser stark verdünnter Tropfen nicht mehr süss schmeckt, und alles in Lösung gegangen ist. Hierauf verdünnt man letztere mit einem gleichen Volumen Wasser, filtriert event., lässt vollständig erkalten, gibt womöglich ein Kriställchen reines Parasaccharin zu und lässt ca. 12 St. stehen (über Nacht). Ist Parasaccharin anwesend, dann scheidet es sich hierbei beinahe quantitativ aus, kleinere Mengen erst nach 2-3 Tagen. Ein event. Niederschlag wird in einem gewogenen Goochtiegel (oder Platinsiebbodentiegel) mit Asbesteinlage durch Filtration gesammelt, mit kleinen Mengen kalten Wassers bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen und bei 100 Grad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gewicht der Parasäure fällt etwas niederer aus, als den Tatsachen entspricht, da sie in Wasser, wenn auch nur sehr wenig, löslich ist. Der Fehler ist aber so gering, dass man ihn für gewöhnlich vernachlässigen kann. Die so erhaltene Parasäure soll, event. umkristallisiert aus Alkohol, zwischen 280—288 Grad schmelzen.

Das Filtrat des Parasaccharins wird mit Wasser im Messkolben auf 500 ccm verdünnt. Davon nimmt man nach gutem Durchschütteln 50 ccm = 1 gr Substanz entsprechend, mit einer Pipette in einen 1 Lt. Rundkolben (Jenaerglas) heraus und destilliert nach Uebersättigen mit chem. reiner Magnesia usta (ca. 15—20 gr) und Zusatz von 200 ccm Wasser mit direkter Flamme das Ammoniak in 100 ccm $^1/_{10}$ n reiner Schwefelsäure oder Salzsäure ein, (1 bis 2 St.) bis feuchtes Lackmuspapier, an das Kühlerende gehalten, nicht mehr blau wird. Durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ n reinster, stickstoffreier (mit Nessler's Reagens geprüfter) Natronlauge (M.O.) erhält man die, vom Ammoniak verbrauchten ccm Säure ($\frac{n}{10}$) und kann aus dieser gefundenen Menge den Saccharinstickstoff oder direkt die Saccharinmenge berechnen. (Jedem gr N. entsprechen 13,07 gr Saccharin.) (Resultate gelegentlich etwas zu niedrig.)

1000 ccm $\frac{n}{1}$ $H_2SO_4 = 1NH_3 =$ 1N = 183,1 Saccharin

1000 ccm $\frac{n}{10}$ „ ————→ „ = 18,31 „

1 ccm $\frac{n}{10}$ „ ————→ = 0,0014 = 0,0183 gr Saccharin

× ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure = × · 0,0183 gr Sacharin in 1 gr Subst.

in 100 gr Substanz = ... gr. = % **Sacch.** (95—99,5 %.)

Enthält bei Tabletten das Bikarbonat noch Ammonbikarbonat oder Ammonkarbonat, dann fällt die N-Bestimmung zu hoch aus. Prüfung auf NH_3 mit dem ursprünglichen Tablettenpulver durch Versetzen der Lösung desselben mit reinster Natronlauge und Erwärmen. Ammoniakgeruch zeigt Ammonverbindungen als Verunreinigungen an. Gesamtstickstoff—N_2 aus Verunreinungen=Saccharin-Stickstoff. (Vorprüfung auf Ammonverbindungen ist unerlässlich.)

Stickstoffbestimmung nach Kaiserlichem Gesundheitsamt Berlin: 0,5—0,7 gr (event. mehr) Süßstoff werden mit 20 ccm einer 20%igen Schwefelsäure 2 St. am Steigrohr zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit 200 ccm H_2O, sowie mit ca. 25 cc. konzentr. stickstoffreier Natronlauge (33 %ig) in geringem Ueberschuss versetzt (Lackmus), das hierdurch entbundene NH_3 überdestilliert und in 50—100 ccm $^1/_{10}$ n Schwefelsäure aufgefangen. Aus der gefundenen Menge Stickstoff ergibt sich durch Multiplikation mit 13,045 (13,07) die Menge Saccharin in der untersuchten Probe. (Die Parasäure bleibt unverändert.) Es dürfen jedoch keine Ammonverbindungen anwesend sein. Sind solche vorhanden, dann müssen sie nach dem allgemein üblichen Verfahren der Analyse durch Destillation mit Magnesia bestimmt und die so gefundene Stickstoffmenge von dem Gesamtstickstoff in Abrechnung gebracht werden. (Siehe Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungsmittel [1903, Heft 18, S. 861] Verlag Jul. Springer, Berlin N.)

Den Gesamtstickstoff bestimmt man, indem man 1 gr Saccharin mit 25 ccm H_2SO_4 konz. + 0,5 gr Quecksilber im Kjeldahlschen Kolben 2 St. erhitzt (zum Sieden), die Mischung in einem Literkolben vorsichtig auf ca. 250 ccm verdünnt und nach Zugabe von überschüssiger N-freier NaOH oder Kalilauge und etwa 3 gr (N-freiem) Zinkstaub das Ammoniak durch einstündiges Kochen überdestilliert und in 20 ccm $^1/_2$ Normal H_2SO_4 auffängt. Aus der Differenz, welche die beiden angegebenen Stickstoffbestimmungen ergeben, lässt sich der Gehalt an Parasäure feststellen; denn wird von der Menge des Gesamtstickstoffs die, für Saccharin gefundene Menge N. abgezogen, so ergibt sich die Menge N., welche in Form von Parasaccharin vorhanden ist. Die N-differenz $\times$ 14,328 = Menge Parasaccharin.

Jodometrisches Verfahren nach Ch. Proctor: Saccharin scheidet aus Jodkali und Kalijodat quantitativ Jod aus. Man schüttelt 0,5—1,0 gr Substanz mit 50—75 ccm frisch destilliertem H_2O unter Zusatz einiger Jodkaliumkristalle + 10 ccm 5 %iger Kalijodatlösung und titriert das sofort entbundene Jod mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat. Verbraucht cc. Thiosulfat × 0,0183 = Saccharin in gr. Hat man das Natriumsalz, dann zuerst mit Salzsäure zur Trockne eindampfen und wie oben weiter behandeln. Bei Anwesenheit von Parasäure (Vorproben) bestimmt man das NH_3 durch Zersetzung mit Schwefelsäure und subtrahiert die verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ Säure vom Thiosulfatverbrauch und multipliziert die Differenz mit 0,0201. Das Produkt = Menge der Parasäure.

Quantitative Bestimmung von Saccharin: Man ermittelt die Sulfosäure und den Imidstickstoff. Bei ersterer wird auch die Paraverbindung mitbestimmt, falls solche da ist. Deshalb ist es nötig, den Rückstand des ätherischen Auszuges vorher mit Salzsäure zu hydrolysieren, mit Aether-Chloroform von der p-Verbindung zu befreien und dann erst im Rückstand die Sulfogruppe zu ermitteln. (Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel 31. [67—78] 1916.)

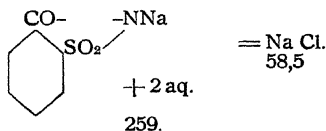
Bestimmung von Amid, Parasaccharin und Saccharin nebeneinander: Das feine (10 gr) Pulver wird in möglichst wenig Wasser und soviel Tropfen konz. Natronlauge, als zur Lösung gerade nötig sind, bei 30—40 Grad gelöst (rotes Lackmuspapier wird gerade blau). Nach Filtration von event. unlöslichen Verunreinigungen wird mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion auf Lackmus vorsichtig angesäuert. Diese Lösung versetzt man unter gutem Umschütteln mit konz. Sodalösung bis Phenolphtaleïn schwach rosa anfärbt und sich nichts mehr weiter auflöst. Beim Stehenlassen über Nacht scheidet sich das unveränderte Amid wieder aus, wird auf vorher gewogenes Filter abfiltriert, mit möglichst wenig kaltem Wasser nachgewaschen, getrocknet, gewogen und Sm. P. bestimmt und das Filtrat mit Salzsäure bis Congo blau angesäuert. Para = und ortho-Saccharin scheiden sich beim 12 St. Stehenlassen aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, ein wenig mit kaltem Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen = Saccharin + Parasaccharin. (Quantitativ-analysieren.)

Diesen Rückstand löst man in möglichst wenig Ammonhydroxyd (Ammoniak) konz. auf und neutralisiert die Lösung mit Essigsäure (Indikator: Phenolphtaleïn). Es scheidet sich das, in dem gebildeten Ammonazetat unlösliche Parasaccharin aus, wird nach längerem Stehen durch vorher gewogenes Filter abfiltriert, mit essigsäurehaltigem Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Filtrat wird durch Ansäuern mit konz. Salzsäure das Saccharin abgeschieden (Congo: blau). Nach 12 St. Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und als Saccharin gewogen. (Siehe bei Bestimmung von Parasaccharin.) (Sm. P.)

Bestimmung von Saccharin und Kristallsaccharin

nach U. Pazienti. (Bollt. chim. farmac. 1915, 97).

1. Durch Titration: 1 ccm. n/10 Natronlauge = 0,0183 gr Saccharin.
2. Durch Bestimmen des Natriums bei Kristallose als Natriumchlorid.

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO-\\SO_2\end{matrix}\right>NNa + 2\,aq. = \text{Na Cl.}$$
$$259. \qquad\qquad 58,5$$

Man gibt zu einer wässerigen Lösung (1 : 10) der Kristallose einen Ueberschuss von 6 %iger Salzsäure, filtriert das ausgeschiedene Saccharin ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure nach, bis der Niederschlag frei von NaCl ist, verdampft das Filtrat, das noch Spuren Saccharin enthält, und trocknet den Natriumchloridrückstand. Dieser wird in Wasser gelöst und filtriert.

Aus dem Handelskristallsaccharin wurde eine, 70,18 % Saccharin entsprechende Menge Chlornatrium erhalten (berechnet 70,65 %).

Der Niederschlag mit Salzsäure wird bei 60 Grad getrocknet. Da Saccharin in verdünnter Salzsäure nicht vollständig unlöslich ist, muss auf je 100 ccm derselben eine Korrektur von 0,0403 gr angebracht werden.

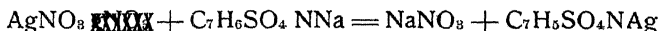
3. Titration mit Silbernitrat ($AgNO_3$):

Die neutrale Lösung des Saccharinnatriums wird mit einigen Tropfen neutraler Kaliumchromatlösung versetzt und mit n/10 Silbernitrat titriert. Der zuerst entstandene Niederschlag von

Silberchromat verschwindet beim Umschütteln, weil das letztere sich mit dem Saccharinnatrium nach der Gleichung

$$Ag_2CrO_4 + 2\ C_7H_6\ SO_4\ NNa = Na_2Cr\ O_4 + 2\ C_2H_6SO_4NAg$$

unter Bildung von Saccharinsilber umsetzt. Sobald das gesamte Saccharinnatrium an Silber gebunden ist, entsteht bei weiterem Zusatz von Silbernitrat eine beständige Färbung (rot) durch Silberchromat.

$$AgNO_3 + C_7H_6SO_4\ NNa = NaNO_3 + C_7H_5SO_4NAg$$

Durch Multiplikation der Anzahl ccm n/10 Ag. NO_3lösung mit 0,0223, bezw. 0,0183 erhält man die Menge von Saccharinnatrium bezw. des Saccharins.

Bestimmung von Saccharin mit viel Parasaccharin: (10—20 %).

5 gr feines Pulver werden in 40 ccm dest. Wasser und 30 ccm $\frac{n}{1}$ NaOH kalt gelöst, sodann $\frac{n}{1}$ Salzsäure zugesetzt bis die Rosafärbung von Phenolphtaleïn gerade verschwunden ist. Die bisher verbrauchte Menge $\frac{n}{1}$ Säure wird abgelesen. Hierauf wird weiter Säure zugesetzt, bis Congo schwach grau erscheint (Tüpfelproben auf Congopapier) z. B.

1. 3,3 cc. Salzsäure $\frac{n}{1}$ bis Rotfärbung verschwunden
2. + 0,5 cc Salzsäure bis Congo grau

ergibt:

1. 0,5 mal 0,201 = 0,1 gr Parasaccharin = 2 %
2. 26,2 mal 0,183 = 4,794 gr Saccharin = 95,8 %

(Methode zieml. ungenau für kleine Parasaccharinmengen) 97,8 %

Schmelzpunkte von Gemischen von reinem Saccharin mit Parasaccharin.

Reines Saccharin	Sm. P.	= 222—223 Grad C.	(unkorrigiert)
Sacch. + 2 % Parasacch.	„ „	= 220,5—222,5	d = 2
„ + 4 % „	„ „	= 218,5—222	d = 3,5
„ + 6 % „	„ „	= 216,5—220,5	d = 5,5
„ + 8 % „	„ „	= 214 —220	d = 8
„ + 10 % „	„ „	= 211 —218,5(210)	d = 11
„ + 15 % „	„ „	= 208,5—216,5	d = 13,5
„ + 20 % „	„ „	= 206,5—215,5(210)	d = 15,5

Die Vermengung von Sacch. (550) mit Parasaccharin ist bei 8—10 % Parazusatz noch wenig, bei 12 % mässig, bei 15 % deutlicher und bei 20 % sehr gut merkbar, indem eine bestimmte dem Para-Saccharin innewohnende Bitterkeit nach Geschmacksprobe auf der Zungenspitze zurückbleibt.

Bestimmung von Saccharin in Bikarbonatmischung.

Man übergiesse 10 gr Mischung mit 50 ccm Wasser. Sobald die Kohlensäureentwicklung beendet ist (Aufhören der Blasenentwicklung) wird vorsichtig mit 15 ccm konz. chem. reiner Salzsäure versetzt (1,125). Nach ca. 20 Minuten Stehen (besser 12 St.) wird der ausgeschiedene Niederschlag durch gewogenes Filter filtriert, mit 3 mal 10 ccm kaltem Wasser nachgewaschen und gut abtropfen gelassen. Nachher wird der zusammengelegte Filter vorsichtig abgepresst und bei 100 Grad im Dampftrockenschrank getrocknet und neben dem, als Tara beigelegten unbenutzten Papierfilter gewogen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Saccharin nicht quantitativ herauskommt, sondern ein Verlust von ca. 10 % an Reinsaccharin in Anrechnung zu bringen ist, d. h. bei einer Saccharinbikarbonatmischung aus 2 gr Reinsaccharin + 8 gr Bikarbonat konnten nur 1,80 gr Saccharin bestimmt werden, es war daher ein Verlust von 0,2 gr eingetreten, d. h. hier wurden 18 % gefunden statt 20 %.

oder: 10 gr Tabletten ergaben 6,6 gr Saccharin
0,2 gr Verlust
6,8 = 68 %ige Mischung

oder: 10 gr Tabletten ergaben 1,42 gr Saccharin
0,20 gr Verlust
1,62 Saccharin = 16,2 %ige Misch.

Bedient man sich zur Bestimmung kleinerer Mengen an Tabletten weniger als 10 gr, dann ist es nötig die Wassermenge entsprechend zu verkleinern, damit die Verluste möglichst herabgesetzt werden.

Andere Methode: 0,5 gr der fein gepulverten Tablettenmischung wird mit 80 gr absolutem Aether extrahiert, auf gewogenem Filter das Unlösliche (Bikarbonat oder Karbonat) ge-

sammelt und mit Aether nachgewaschen. Das ätherische Filtrat wird vorsichtig eingedampft, der Rückstand bei 25 Grad getrocknet und gewogen. Aus den erhaltenen Trockenrückständen lässt sich die prozentuale Zusammensetzung des Bikarbonatgemisches annähernd berechnen.

Bestimmung von Saccharin in Tabletten.

1—2 gr Tablettenpulver wird in 20—30 ccm (mögl. konz. lösen durch leises Erwärmen) Wasser im Becherglas gelöst. Löst sich ev. nicht alles auf, dann muss man die laue Lösung noch filtrieren und den Rückstand getrocknet wägen. Bleibt die Lösung klar (keine Trübung), dann lässt man gut abkühlen und fällt mit konz. reiner Salzsäure das Saccharin aus (Congopapier hellblau) ca. 10 ccm Salzsäure nötig. Das ausgeschiedene Saccharin lässt man über Nacht stehen und filtriert dasselbe dann durch ein gewogenes Filter, wäscht noch mit sehr wenig kaltem Wasser nach, trocknet bei 100 Grad und wägt. Das Filtrat kann man noch ausäthern und den daraus erzielbaren Rückstand dazu addieren. Aus dem Filterrückstand lässt sich durch Schmelzpunktbestimmung erkennen, ob noch Parasaccharin dabei ist (Sm. P. 220—222 deutet auf Reinsaccharin, ein solcher von 218—221 auf schwach parahaltiges). Bei Vermutung von Parasaccharinzusatz muss eine separate Bestimmung durchgeführt werden. (Siehe bei Saccharinbestimmung.)

Analysenschema für Saccharin. (Muster.)

Eingang des Musters: .... Kontrollbuch 1917, Seite ....
Bezeichnung: ....
Ausgang der Analyse: ....
Untersuchungsergebnisse:

1. Farbe, Kristallisation, Geruch: rein weiss, feinkristallin. geruchlos.
2. Schmelzpunkt: 222—223 Grad C. (uncorrigiert).
3. Löslichkeit in Wasser (kalt): 1:350—400.
   „ „ „ (heiss): 1:28.
   Geschmack der Lösung: stark süss.

Reaktion der Lösung: schwach sauer (L).
Verunreinigungen (Trübung): keine.
4. Löslichkeit in Alkohol (kalt): 1:30.
Verunreinigungen: keine.
5. Löslichkeit in Aether (kalt): 1:132 ccm (1), mittel-schwer (Parasacch. ist unlösl.) [aber glatt lösl.
6. Löslichkeit in konz. Schwefelsäure: lösl. ohne Färbung.
7. Mit Wasser und Magnesia usta: keine NH_3entwicklung. (Prüfung auf Ammonsalze.)
8. Prüfung der direkt aus alkal. Lösung mit Säure abgeschiedenen Substanz unter dem Mikroskop: Deutliche speerförmige Sacch.-Kristalle.
9. Verhalten gegen Resorzin + konz. Schwefelsäure: Mischung gelb-rot beim Erhitzen. Masse in Wasser gelöst, gibt mit Natronlauge grüne Fluoreszens.
10. Aschengehalt: 0,1 %.
11. Wassergehalt (Feuchtigkeit): 0,65 %.
12. Bestimmung des Saccharinstickstoffs (nach Lunge) und Umrechnung auf Saccharin: 98,5 %ig.
13. Parasaccharin: in Spuren.
14. Süssigkeitsgrad: 541,8fach.

Begutachtung: Auf Grund der Analysenresultate ist das eingelieferte Saccharin als sehr reine Handelsware zu bezeichnen.

Bemerkungen: keine.

Chem. Untersuchungslaboratorium Z.

Der untersuchende Chemiker:

Nachweis des Saccharins in Nahrungsmitteln.

Saccharin hat die Eigenschaft, sich im Gegensatz zu Zucker in Aether zu lösen; demnach kann es leicht aus Nahrungsmitteln mit Aether extrahiert und im Aetherextrakt dann nachgewiesen werden. Die meisten Methoden bedienen sich zunächst einer Aetherextraktion. Sehr einfach[1]) kann man dann den Aether

[1]) Journ. Pharm. d'Anvers 1905, S. 142.

in einem genügend weiten Reagensglas verdampfen, etwas metallisches Natrium zufügen und bis zum Schmelzen erhitzen. Das Reagensglas zertrümmert man in einem Spitzglas, gibt Wasser hinzu und weist das gebildete Sulfid mit einer frisch bereiteten Lösung von Nitroprussidnatrium nach. (Violettrotfärbg.) Zum Nachweis des Saccharins in Wein gibt es in den amtlichen Anweisungen folgende Vorschrift:

„Man verdampft 100 ccm Wein mit Sand auf dem Wasserbade, versetzt den Rückstand mit 1—2 ccm einer 30 $^0/_0$igen Phosphorsäurelösung und zieht ihn mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Aether und Petroläther bei mässiger Wärme aus. Man filtriert die Auszüge durch Asbest in einen Kolben bis man 200 bis 250 ccm Filtrat erhalten hat. Hierauf destilliert man den grössten Teil der Aether-Petroläthermischung im Wasserbade ab, führt die rückständige Lösung aus dem Kolben in eine Porzellanschale über, spült den Kolben mit Aether gut nach, verjagt dann Aether und Petroläther völlig und nimmt den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat auf. Man filtriert die Lösung in eine Platinschale, verdampft zur Trockne, mischt den Trockenrückstand mit der 4—5-fachen Menge festem, reinstem, sulfatfreiem Natriumkarbonat und trägt dieses Gemisch allmählich in schmelzenden Kalisalpeter ein. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure an und fällt die aus dem Saccharin entstandene Schwefelsäure mit Chlorbarium. Wurden bei der Verarbeitung von 100 g Wein a g Bariumsulfat gewonnen, so sind enthalten $x = 0{,}7857 \times a$ g Saccharin in 100 ccm Wein."

Diese, von Herzfeld und Reischauer angegebene Methode soll noch weniger als 0,1 $^0/_0$ Saccharin sicher angeben. Es ist indessen nicht ausgeschlossen, dass durch den Aether noch andere schwefelhaltige organische Substanzen ausgezogen und als Saccharin mitbestimmt werden. — G. Parmeggiani empfiehlt folgende Methoden: 50 g Wein werden auf die Hälfte eingeengt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure einmal mit Essigsäureamyläther ausgeschüttelt. Nach dem Ausschütteln hebt man die ätherische Lösung ab, bringt sie auf ein kleines Volumen durch Abdampfen und klärt durch Zusatz einiger Tropfen neutraler Bleiacetatlösung. Das Filtrat wird vom Blei durch Schwefelwasserstoff

befreit und dann mit 20 ccm Essigäther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht bringt man auf dem Wasserbade zur Trockne, worauf der Rückstand durch Geschmackprobe indentifiziert wird. Zur quantitativen Bestimmung werden 50 ccm eingeengt und mit 50 ccm Aether-Petroläthermischung ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden abgedunstet und der Rückstand mit n/100 Kalilauge titriert. 1 ccm Lauge entspricht 0,00172 g Saccharin. Bei Gegenwart von Salicylsäure [1]) werden 20 ccm Wein mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, auf etwa die Hälfte eingedampft und mit 40 ccm Toluol ausgeschüttelt. Das Toluol verdampft man und kostet den Rückstand. Bei intensiv süssem Geschmack ist Saccharin zugegen; gibt die Lösung des Rückstandes in Wasser mit Eisenchlorid Violettfärbung, so ist auch Salicylsäure zugegen.

Zum Nachweis in Bier werden 500 g zur Sirupkonsistenz eingedampft, der Rückstand mit 96 %igem Alkohol ausgeknetet, in heissem Wasser gelöst und nach dem Eindampfen noch zweimal mit Alkohol behandelt. Der Alkohol wird abgedampft oder abdestilliert, der Rückstand in 10 ccm Wasser, dem 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wurden, aufgelöst und die Lösung dreimal mit 25 ccm Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden bis auf ein kleines Quantum abgedunstet und der Rückstand durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat oxydiert. Die durch Oxalsäurelösung unter Vermeidung eines Ueberschusses entfärbte Lösung wird mit Aether-Petroläther mehrmals ausgeschüttelt und die Ausschüttelungen verdunstet; es bleibt Saccharin in weissen Krystallnadeln zurück. Saccharin wird vom Kaliumpermanganat nicht wie Salicylsäure oxydiert; daher stört die Anwesenheit von Salicylsäure in Bier nicht. Dies von Jörgensen [2]) angegebene Verfahren wurde von Pawlowski [3]) als sehr brauchbar befunden. Nach A. Bianchi und E. di Nola [4]) hat sich folgende Methode bewährt, Die Lösung oder der Auszug einer Substanz wird, falls sie Alkohol enthält, auf die Hälfte eingedampft, sonst nur aufgekocht, mit Eisessig

[1]) A. Tagliavini, Boll. chim. farm 1907. S. 645; Pharm. Zentralh. 1907, S. 998.

[2]) An. Falsific. 1909, S, 58; Chem.-Ztg. Repert. 1909, S. 458.

[3]) Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genussm. 1910, Bd. 20, S. 3, 175.

[4]) Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genussm. 1911, Bd. 21, S. 119.

angesäuert (20 Tropfen auf 100 ccm) und mit überschüssiger neutraler Bleiacetalösung (10 ccm auf 100 ccm) versetzt 30 Minuten lang stehen gelassen. Das Blei wird dann durch Zusatz einer genügenden Menge Lösung, die je 20% Natriumsulfat und Natriumphosphat enthält, ausgefällt. Man lässt absitzen, filtriert und engt auf 70—80 ccm ein. Dann säuert man mit 6—8 ccm Schwefelsäure an, schüttelt mit gleichem Quantum Aether-Benzol aus und dampft die abgehobene und filtrierte Aetherschicht ab. Das Verfahren eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung. Wenn die Lösung des Rückstandes bei der Prüfung mit Eisenchlorid Salicylsäure zeigt, oxydiert man den Rückstand mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure und extrahiert von neuem mit Aether-Benzol. Auf dieselbe Weise lassen sich Saccharinate, wie Sukramin (Zucker von Lyon, Ammoniumsalz), Sukrose (Natriumsalz), Magnesiumsaccharinat, sogenanntes Zuckerrohrextrakt (Lösung von Saccharin in Glycerin, Aminosaccharinate) und die sogenannte Bananenessenz (Verbindung von Saccharin mit Pyridin) nachweisen. In den bei dieser Methode erhaltenen Lösungen lässt sich auch noch der vorhandene Zucker nach Fehling oder durch Polarisation ermitteln. Für den Nachweis von Dulcit (Sucrol) ist das Verfahren ebenfalls brauchbar, jedoch nur qualitativ.

M. Tortelli und E. Piazza[1]) lassen von Milch 75 ccm in einer Porzellanschale mit 18 gr Sand und 10 gr gelöschtem Kalk mischen und dann bis zu einem dicken fast trockenen Brei eindampfen. Die Masse wird mit 50%igem Alkohol, dem 10—15 ccm gesättigte wässerige Kochsalzlösung zugesetzt sind, in der Wärme ausgezogen und filtriert. Die Menge des Filtrates soll etwa 250 ccm betragen. Nach dem Eindampfen auf 70 ccm gibt man 10—15 ccm Kochsalzlösung hinzu und schüttelt dann mit 100 ccm Petroläther kräftig durch; dabei geht nur das Fett in den Petroläther über, während das Saccharin aus dieser Salzlösung vom Pet[illegible]ther nicht aufgenommen wird. Die wässerige Flüssigkeit wird au[illegible]50 ccm abgedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und m[illegible]-Petroläther ausgeschüttelt, Saccharin bleibt nach dem [illegible] des Aethers fast rein zurück. — Dulcin wird der ent[illegible]ng ohne Ansäuern durch Aether entzogen.

[1]) [illegible] Unters. Nahrungs- und Genussm. 1910, Bd. 20, S. 489.

Eine Mischung von Aether und Benzol zieht ebenfalls Dulcin gut aus, nicht gut dagegen Aether und Petroläther, überhaupt nicht Petroläther allein. Auf diese Erscheinung kann man eine quantitative **Trennung** von **Dulcin** und **Saccharin** gründen. Die spezifischen Reaktionen, durch die die beiden Stoffe Dulcin und Saccharin unterschieden und erkannt werden können, sind folgende: 1.) Beide haben den intensiv süssen, im Munde hartnäckig haftenden Geschmack; Saccharin ist indessen noch süsser als Dulcin. 2.) Der Schmelzpunkt des Saccharins ist 224 °C, der des Dulcins 173 °C. 3.) Eine spezifische Reaktion des Saccharins beruht, wie schon Anfangs erwähnt, auf dem Nachweis des Schwefels. Der schnelle Nachweis lässt sich folgendermassen erbringen. In ein 5—6 cm langes etwa 2 cm weites Röhrchen bringt man 0,5 gr Magnesiumpulver und setzt diesem etwas von dem kristallinischen Rückstand hinzu. Man fasst das Röhrchen mit einer Zange und erhitzt vorsichtig über der Flamme, bis Entzündung unter leichter Explosion eintritt. Das Röhrchen lässt man in ein Becherglas mit kaltem Wasser fallen und filtriert die Lösung. Zum Filtrat gibt man einige Tropfen einer frischbereiteten Lösung von Nitroprussidnatrium. Eine entstandene starke Violettfärbung zeigt Saccharin an. 4.) Um **Dulcin** zu erkennen, suspendiert man eine kleine Menge in Wasser, giesst dazu 7—8 Tropfen von Quecksilbernitratlösung und erhitzt 15 Minuten lang auf dem Wasserbade. Dulcin ruft eine schwache Violettfärbung hervor, welche durch Zufügen kleiner Mengen Bleiperoxyd sich verstärkt. Für Kakao, Schokolade und Backwaren verwendet man 20 gr, die man mit der doppelten Menge Wasser angerührt bezw. eingeweicht hat.

Zum Saccharinnachweis in fetten Oelen[1]) verseift man diese mit alkoholischer Kalilauge, verjagt den Alkohol und löst die Seife in Wasser. Die mit Schwefelsäure zersetzte Seifenlösung trennt man in einen flüssigen und festen Anteil durch Filtrieren und dampft den flüssigen auf 20—30 ccm ein. Darauf schüttelt man mit Aether-Petroläther aus und verdunstet das Extraktionsmittel. Eine andere Arbeitsweise besteht darin, dass man das Oel möglichst unter Vermeidung eines Ueberschusses mit alkoholischer Lauge verseift, den Alkohol verjagt und die in Wasser gelöste

[1]) A. Bianchi und E. di Nola, Boll. chim. farmac., Bd. 47, S. 183.

Seife mit konz. Magnesiumsulfatlösung als Magnesiaseife fällt. Das etwas eingedampfte Filtrat säuert man an und schüttelt aus, wie vorher angegeben.

Kakaopulver (10 gr) wird zur Bestimmung des Saccharins mit 10 ccm einer 10 %igen Salzsäure 1 Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und filtriert. Der Rückstand wird bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Waschwässer und Filtrat vereinigt man, säuert mit Phosphorsäure an und dampft bis auf einen kleinen Rückstand ein. Den Rückstand mischt man mit 5—10 gr Gips, trocknet und extrahiert die gepulverte Masse mit Aether im Soxhletapparat. Im Verdampfungsrückstand wird das Saccharin qualitativ und nötigenfalls quantitativ bestimmt.

Beim Saccharinnachweis können eine ganze Reihe Stoffe störend mitwirken. Ueber diese Störungen hat G. Testoni[1]) sehr eingehend gearbeitet. Bei Gegenwart von Benzoesäure, welche in den Auszug des Aethergemisches mit übergeht und den Geschmack des Saccharins wesentlich beeinflusst, bedient man sich zur Trennung der Destillation im Wasserdampfstrom oder man fällt das Sacharin mit Silbernitrat. Den Rückstand bei der Wasserdampfdestillation salzt man mit Natriumsulfat aus und extrahiert mit der Aethermischung. — Bei Abwesenheit von Stoffen, die ausser mit Saccharin noch mit Silbernitrat einen Niederschlag geben, kann man das Saccharin mit Silbernitrat quantitativ bestimmen. Man nimmt den Rückstand der Aethermischung mit wenig Wasser auf, fügt wenig Alkohol hinzu und fällt dann mit gerade ausreichender Menge Silbernitratlösung. Nach eintägigem Stehen unter Lichtabschluss filtriert man durch einen Goochtiegel, wäscht mit Alkohol nach und wägt nach dem Trocknen bei 100 ° C. Das Saccharinat enthält 37,24 % Silber bezw. 62,76 % Saccharin, so dass der Reduktionsfaktor 0,6276 beträgt. Silbersaccharinat löst sich nicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, gut in warmem Wasser; aus Wasser kann es daher umkristallisiert werden. Da es sich mit verdünnten Lösungen unter Abscheidung von reinem Saccharin zersetzt, kann es zur Reindarstellung von Saccharin dienen. — Bei dem aus Wein, Bier und kohlensauren Getränken erhaltenen

[1]) Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genussm. 1909, Bd. 18, S. 577.

Aetherauszugrückstand ist eine Oxydation mit Kaliumpermanganat zu empfehlen. Die Reaktionsflüssigkeit wird ausgesalzen und abermals mit dem Aethergemisch ausgezogen. — Sind grössere Mengen Wein- oder Citronensäure zugegen, so werden diese zunächst abgeschieden und dann die anderen Verunreinigungen mit Kaliumpermanganat oxydiert. Ist Salicylsäure vorhanden, so bestimmt man diese zunächst nach Freyer[1]) und berechnet das Saccharin aus der Differenz. Fette, Fruchtessenzen und Duftstoffe können so stören, dass man mit einfachen Ausschüttelungsmethoden kein Resultat bekommt. Man bestimmt dann im Schmelzrückstand (siehe vorher) das Saccharin als Bariumsulfat oder als Schwefelsäure nach Müller-Raschig. Das Verfahren dieser sei hier kurz angegeben. Es beruht auf der Fällung der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat, Sammeln des gebildeten Benzidinsulfats, Aufschwemmen in Wasser und Filtrieren mit Natronlauge. Das Reagens bereitet man durch Anrühren von 40 gr Benzidin mit wenig Wasser, Zufügen von 50 ccm Salzsäure (1,19), Auffüllen auf 1000 ccm und Filtrieren nach dem Lösen. 1 Teil Benzidinsulfat entspricht 0,2829 Schwefelsäure (SO_3) und 0,6489 Saccharin. Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit des Saccharins ist dadurch gegeben, dass man es bei 150 ° C. mit Salzsäure behandelt und nach Zusatz von Kalilauge, wodurch Ammoniak frei wird, dieses in $n/_{10}$-Säure abdestilliert.

T. Naito[2]) hat zum Nachweis des Saccharins die Ermittlung der schwefligen Säure herangezogen, die sich beim Schmelzen mit Alkali bildet. Die Arbeitsweise ist folgende. Das Material (von Flüssigkeiten die durch Eindampfen erhaltenen Extrakte) wird in einem Tiegel mit überschüssigem Natronhydrat zusammengeschmolzen; weiter darf nicht erhitzt werden. Die Schmelze löst man in Wasser und bringt diese Lösung in ein Kölbchen, welches durch einen dreifach durchbohrten Korken verschliessbar ist. Durch die erste Durchbohrung führt ein Tropftrichter, die zweite dient als Zuleitung für einen Kohlensäurestrom und die dritte als Ableitung zu einem mit Jodjodkaliumlösung gefüllten Peligotschen Rohr. Aus dem Tropftrichter soll solange verdünnte Salzsäure

---

[1]) Pharm. Zentralh. 1908, Bd. 49, S. 1096.

[2]) Yakugakuzasshi 1910, Anz. S. 1.

zutropfen, bis der Kolbeninhalt deutlich sauer reagiert, dann wird unter Erhitzung des Kölbchens durch den Kohlensäurestrom die schweflige Säure in die Jodjodkaliumlösung übergetrieben. Nach etwa 30 Minuten bestimmt man die nichtverbrauchte Jodlösung durch Titration mit Natriumthiosulfat bezw. das gebildete SO_3 als Bariumsulfat. Wie weit sich dies Verfahren bewährt, ist noch zu beweisen. Für die physiologische Chemie hat der Saccharinnachweis im **Harn** und **Kot**[1]) Interesse. Saccharin gibt durch Behandlung mit Phenolschwefelsäuremischung eine Färbung, welche der Stärke einer in gleicher Weise behandelten Saccharinlösung verglichen werden kann. Die Harnfarbstoffe stören die Reaktion, oft auch noch andere im Harn vorkommende Körper. Man reinigt den Harn durch Ausschütteln mit Benzol oder nach Wakemann mit Essigäther. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Schütteln mit Bleiacetat. Die Vergleichslösungen sind mit genau ebenso wie das kritische Objekt vorbehandeltem Harn herzustellen. Zur Bestimmung im Kot zieht man 2 gr der feingepulverten Trockenmasse mit 200 ccm einer gesättigten Natriumbikarbonatlösung aus, welche 50 % Alkohol enthält. Das Filtrat dampft man auf den vierten Teil ein, füllt wieder auf 200 ccm auf und filtriert abermals. Zum Filtrat fügt man auf 100 ccm 5 ccm verdünnte Schwefelsäure und 30 gr Natriumchlorid, füllt auf 125 ccm auf und bestimmt in einem bestimmten Quantum des Filtrates das Saccharin colorimetrisch.

Saccharinbestimmungen in Nahrungsmitteln. J. Karas. — Um das Saccharin möglichst frei von störenden Stoffen zu erhalten, wird die Flüssigkeit oder der wässerige Auszug soweit eingeengt, bis er einen deutlich süssen Geschmack hat, dann auf je 100 ccm der Lösung 10—15 ccm einer 10 %igen Tanninlösung zugegeben, nach dem Umschütteln noch 5—8 ccm Bleiessig zugefügt und filtriert. Das Filtrat wird mit Phosphorsäure angesäuert, vom Bleiphosphat abfiltriert und nun mit Aether-Petroläther ausgezogen, nach dessen Verdunsten das reine Saccharin quantitativ erhalten wird. Falls die ursprüngliche Lösung viel Fett enthält, wird sie vor dem Klären alkalisch gemacht und zunächst mit Aether ausgezogen. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 1913, Bd. 25, S. 559.)

---

[1]) Bloor, Journ. biol. Chem. 1910, Bd. 8, S. 227—233.

Bestimmung von Saccharin in Nahrungsmitteln

(nach Posseto und Issoglio, Giornn. Farm. Chim. 1912, 61 5—11).

1. In Milch: 50 ccm Milch werden mit Soda alkalisch gemacht und dialysiert. Das hellgelbe Dialysat wird nach 12 St. mit Phosphorsäure angesäuert und zwei mal mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wird untersucht: man schmilzt denselben mit Alkali, löst die Schmelze in Wasser auf, säuert mit Salzsäure an und setzt p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid zu. Durch Bildung von Methylenblau wird Saccharin nachgewiesen (tiefblaue Lösung).
2. In Marmeladen und Fruchtgelees: 50 gr einer gut gemischten Probe werden mit Soda alkalisch gemacht und wie oben beschrieben, dialysiert und weiter behandelt. Rückstand enthält oft Salicylsäure ($FeCl_3$-reaktion).

   Trennung:

   a) Man behandelt das Dialysat mit überschüssigem Bromwasser, säuert an mit Phosphorsäure und schüttelt mit Aether aus.

   b) Man versetzt das Dialysat mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure dilut. lässt $^1/_2$ St. in der Kälte stehen, filtriert und entfärbt mit Schwefelsäure oder Natriumbisulfit und schüttelt mit Aether aus.
3. Süsse Speisen, Zuckergebäck, kandierte Früchte: 30 gr fein verteilter Substanz wird mit Wasser gemischt und dialysiert. Geht die Dialyse zu langsam infolge des vielen Zuckers, dann muss man noch mit Wasser verdünnen.
4. Kakao und Zubereitungen daraus: 30 gr werden mit alkalischem Wasser angerieben, die gelbe Lösung mit Tierkohle entfärbt, dialysiert, und mit Aether extrahiert.

Bestimmung von Saccharin in Caramelbier (siehe Chem. Ztg. 37 S. 425—26).

Zersetzungen von Saccharin in Nahrungsmitteln (siehe Boll. Chim. Farm. 51,505 und 52,711 (1913) oder dann C. 1913, I. 186).

7. Neben- und Abfallprodukte und deren Verwendungsmöglichkeiten.

Paratoluolsulfochlorid: (Prozentuale Zusammensetzung siehe Orthosulfochlorid.) Die weissen von Oel möglichst befreiten Kristalle vom Sm. P. 69 Grad C. können für folgende Produkte in Anwendung kommen, da dieses Produkt verhältnismässig billig im Handel zu haben ist: Parakresol, p-Toluolsulfosäureester zu Metol (Monomethylparamidophenolsulfat), Schwefeläther, Toluolregeneration, Essigsäureanhydrid, Schwefelfarbstoffe (Brillantsulfonrot Sandoz, Echtsulfonviolett Sandoz) Polarfarben (Benzidinazofarbstoffe, Geigy Verwendung zu Bremsenöl (D. R. P. 249469), dann ferner als Acetylierungsmittel statt Essigsäure.

Paratoluolsulfochlorid hat ferner theor. Interesse überall da, wo Arylsulfonsäuregruppen in den Benzolkern eingeführt werden sollen (Para-Toluolsulfonantranilsäure, arylsulfonierte Phenole), Paratoluolsulfosäureester etc.).

Parachlorid kristallisiert in rhomb. Tafeln aus Aether oder dann triklinen Kristallen vom Sm. P. 69 und einem Sd. P. von 148—146 bei 15 mm Dr. Von Wasser wird es in der Kälte beinahe nicht angegriffen, in der Wärme in die Sulfosäure + HCl gespalten.

Paratoluolsulfonamid: gelbe Kristalle vom Sm. P. 137 ist schwer ganz rein zu erhalten, da immer noch Spuren des Orthoamids anzutreffen sind. Seine Verwendungsmöglichkeit ist gering. Zur Parakresoldarstellung oder in der Celluloidindustrie als Kampferersatz gelegentlich gebraucht.

Manganschlamm. Aus der Oxydation als schwarzbraunes Abfallprodukt erhalten, welches noch ca. 20 % Alkali neben 33 bis 34 % MnO_2, dann ca. 37 % H_2O und geringe Mengen organischer Verunreinigungen enthält. Daraus kann wieder Kaliumpermanganat regeneriert werden, indem man ihn mit Aetzkali, Salpeter oder Kaliumchlorat in eisernen Kesseln zusammenschmilzt, das entstandene Kaliummanganat, das grüne Färbung zeigt, aus der Schmelze mit Wasser auslaugt, die wässrige Lösung durch den elektr. Strom zersetzt, so dass an der Kathode sich die Hälfte

des Kalium zu KOH umbildet, welches dann seinerseits auf Manganverbindungen in dem Sinne wirkt, dass Kaliumpermanganat gebildet wird, das sich durch seine violettrote Farbe bemerkbar macht. ($K_2MnO_4 = KMnO_4 + K$ — — am negat. Pol zu KOH.) Die Lösung des Permanganats lässt man ruhig kristallisieren und erhält dann dunkelviolettblaue Kristalle, welche sich als dichroite Prismen des rhombischen Systems erweisen, fast metallischen Glanz besitzen, sich in 16 Teilen Wasser von 15 Grad C. leicht auflösen und eine intensiv violettrote Färbung der Lösung ergeben. Der industrieelle Manganschlamm ist ein Gemisch von Oxyden und Oxyhydraten (Mn_3O_4, MnO_2, Mn $[OH]_3$ Mn_2O_3, Mn $[OH]_2$ etc.). In der Praxis wird nur der disponible Sauerstoffwert bezahlt, der über MnO hinausgeht, also sich hier als MnO_2 mit ca. 33—34 % dokumentiert. Manganschlamme von Weldonschlamm kommen bis auf 65—67 % MnO_2. Trockner Manganschlamm wird verwendet in der Harz- und Firniskocherei ferner zu harzsauren Mangansalzen, bei der Darstellung von Chlorgas im Grossen (Chlorgasbomben zu Kriegszwecken) oder als Manganchlorür in der Textilindustrie als Beize.

Abfallsalmiak: Kann durch Eindampfen der Absitzen gelassenen klaren Rohamidabfallwässer in emaillierten Eisenpfannen gewonnen werden, (Eindampfen mit Betriebsabdampf) oder auch wieder in NH_3 mit Kalkhydrat umgewandelt werden. Man erhält so den Rohsalmiak (nach erster Methode), der ca. 32 % NH_3 enthält. Dieser kann aus Wasser umkristallisiert werden und erreicht dann wieder einen Gehalt von 34,34 % an NH_3. Verwendung findet der Salmiak bei der Alaunfabrikation, zum Löten von Metallen, Verzinnen, Verzinken, in der Zeugdruckerei, für Darstellung von reinem oder dann kohlensaurem Ammoniak, oder Ammonsulfat (Düngsalze). (Siehe auch F. Fischer. Chem. technolog. Rechnen. S. 8.)

Natriumbisulfat: wird direkt aus dem Reaktionskessel in Tafeln oder zylindrische Formen aus Blech gegossen. Es kristallisiert in langen vierseitigen Säulen mit schiefer Endfläche, welche 1 Mol. Wasser enthalten, schmeckt und reagiert sehr sauer, wird daher als Weinsteinersatz in der Färberei gebraucht, oder dann in getrennten Mischungen mit Karbonaten zu Kohlensäurebädern.

Salzsäure: aus Chloridbetrieb entweder als Salzsäure techn. im Betrieb selbst verwendet (wird bis ca. 15 %ig) oder in Gasform zur Fabrikation von Chlorsulfonsäure gebraucht.

Schwefelsäure: aus Chloridbetrieb zum Ausfällen beinahe wertloser Paraverbindungen oder zu Düngzwecken verwendbar.

Parasulfamidobenzoesäure: $C_7H_7NO_4S$: C. 41,76 %; H. 3,51 %; O. 31,82; N. 6,79 % S. 15,94 %, entsteht bei der Oxydation als Nebenprodukt, ist leichter als Saccharin, schmilzt gegen 288 Grad hin unter Zersetzung. Bei Anwendung von ganz reinem Orthoamid bei der Oxydation erhält man nur Spuren der Parasäure, etwas mehr bei Verwendung von mit Mineralsäure fraktioniert gefälltem Amid. Sie kommt als Verunreinigung im Handelssaccharin vor (1—4 %) und verhält sich ähnlich wie Saccharin beim Lösen in Alkalien. Mit Soda bildet sie ein Salz, das Paranatron (Parasulfamidobenzoesaures Natron, in Wasser leicht löslich) das man statt Soda oder Bikarbonat zum Lösen des Saccharins anwenden kann (Japan). Kann in der Industrie zur Herstellung von p-Phenetidin, Propaesin, Orthoform neu, angewandt werden.

Parasäure hat einen bitteren Geschmack, ist unlöslich in Xylol, drückt den Saccharin Sm. P. in Mischungen mit derselben herauf oder herunter. Kaum löslich in kaltem H_2O, schwer in heissem H_2O, leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether. Sie färbt eine Lösung von α-Naphtol in H_2SO_4 violett und bildet Prismen aus Wasser, zersetzt sich direkt bei 280—288 Grad, ohne zu schmelzen.

o-Sulfamidobenzoesäure: Tritt nur bei unzweckmässig geleiteter Oxydation in grösseren Mengen auf, schmilzt bei 153—156 Grad. Lässt sich durch geeignete Wasserentziehungsmittel wieder in Saccharin umwandeln (ca. 10—20 %iges Oleum), wird als sogenannte Orthosäure (reine Säure oder Natriumsalz derselben) als cachiertes Saccharin (zur Umgehung hoher Einfuhrzölle) in den Handel gebracht.

Rückstände aus der Rohamidreinigung, schmierigen Charakters, aus Kondensationsprodukten bestehend, sind unlöslich in Laugen, wohl aber in konz. Schwefelsäure unter Zersetzung, löslich zum Teil in organischen Lösungsmitteln (Terpentinöl).

8. Die chemische Analyse der Roh-, Zwischen- und Abfallprodukte.

a) Anorganische Produkte.

Oleum wird zur Darstellung von Chlorsulfonsäure mit ca. 70 % SO_3 gehalt angewandt. Die Analyse wird in derselben Art ausgeführt, wie dieselbe bei Chlorsulfonsäure angegeben wurde, nämlich mit Hülfe der Lunge-Rey'schen Pipette. (Man titriert die Gesamtsumme Schwefelsäure mit $\frac{n}{2}$ Natronlauge mit Indikator Methylorange (M. O.) berücksichtigt dabei die Anwesenheit von SO_2 und rechnet durch indirekte Analyse die Menge SO_3 aus. (Siehe Treadwell Bd. II, S. 448—452, wo auch die Formel für die Zusammenstellung von Oleummischungen n. M. Gerster zu finden ist. Siehe ferner Stöchiometrie von J. Biehringer S. 456; dann ferner Massanalyse von C. Winkler S. 66; Lunge, Taschenbuch der Sodafabrikation S. 168 [Tabelle]; A. Classen, Analyt. Chemie, Bd. II, S. 293.)

Oleum raucht sehr stark an der Luft (Unterschied zwischen Oleum und Chlorsulfonsäure, siehe bei Chlorsulfonsäure), verbrennt sofort organische Substanz zu Kohle durch Wasserentzug, ist sehr **vorsichtig** zu **behandeln**, die Dämpfe greifen die Atmungsorgane stark an, die Säure selbst ätzt die Augen und die Haut sehr stark. Oleum wird verdünnt, indem man dasselbe in konz. Schwefelsäure eingiesst, die sich dabei etwas erwärmt.

Chlorsulfonsäure. In der Literatur sind über die Analyse nur spärliche Angaben vorhanden. Wegleitend ist die Darstellungsmethode, wobei HCl-gas in Oleum geleitet wird. Orientierend kann eine Destillation bei gewöhnlichem Druck (Sdep. 158) sein, dann die Erscheinung, dass die Säure an der Luft stark raucht und mit Wasser sich spontan unter grosser Wärmeentwicklung und knallartigem Geräusch zersetzt, wobei sich in der wässrigen Lösung Chlorjonen durch Silbernitrat nachweisen lassen, deren Niederschlag sich in Ammoniak oder Natriumthiosulfat wieder löst, jedoch unlöslich in Salpetersäure ist. Diese Reaktion darf aber nur in stark verdünnter Lösung ausgeführt werden, weil sonst

mit Silbernitrat, auch mit Schwefelsäure eine weisse Fällung eintritt in konz. Lösung. Die Chlorsulfonsäure ist leichtflüssig, während Oleumschwefelsäure, die auch an der Luft stark raucht, schwerflüssiger ist (öliger). Der Nachweis, der in der Chlorsulfonsäure enthaltenen Schwefelsäure geschieht mit Bariumchloridlösung, wobei aus verdünnten Lösungen sich weisses, in Säuren unlösliches Bariumsulfat ausscheidet. Bariumchlorid reagiert selbstredend auf Chlorjonen nicht. Es ist kaum anzunehmen, dass in der Chlorsulfonsäure HCl im Ueberschuss anzutreffen ist, wohl aber mitgerissenes SO_3 aus dem Oleum, das sich in Chlorsulfonsäure leicht löst.

Zur Analyse bedient man sich der Lunge-Rey'schen Kugelhahnpipette (siehe Taschenbuch der Soda- und Ammoniakfabrikation von Dr. G. Lunge, 3. Auflage, Seite 180) in welcher man ca. 0,5—1,0 gr Chlorsulfonsäure abwägt, in ein Jenaer Becherglas ablässt, mit dest. Wasser durch Nachwaschen der Pipette vorsichtig verdünnt und mit Normal-Natronlauge (oder auch $^1/_{10}$ n) mit Indikator Methylorange oder Azolitmin (durch Säuren rot, durch Alkali blau) die Gesamtsäure (aus $H_2SO_4 + HCl$) durch Titration bestimmt. Hierauf fällt man in einer andern Probe (abgewogen in der Kugelhahnpipette) die Schwefelsäure als Bariumsulfat (siehe Analyt. Chemie von F. P. Treadwell, Band II, S. 352) mit Hülfe von Bariumchlorid aus, bestimmt sie gewichtsanalytisch und rechnet um auf SO_3, z. B.: abgewogen a gr Chlorsulfonsäure mit $\frac{n}{1}$ NaOH titr. = b ccm (Gesamtsäure)
aus a gr Chlorsulfonsäure werden in weiterer Probe c. gr Bariumsulfat erhalten.

Nun entsprechen $\frac{H_2SO_4}{2}$ = 1000 ccm Normalnatronlauge.
1 Mol. $BaSO_4$ = 2000 ccm Normallauge. Wir haben demnach:

$$\frac{c \times 2000}{Ba\,SO_4} \text{ ccm } \frac{n}{1} \text{ NaOH} = \text{d ccm (Schwefelsäure)}$$

demnach müssen wir, um die Menge der HCl zu erhalten, die d ccm $\frac{n}{1}$ Lauge von den total verbrauchten b ccm subtrahieren.

Für praktische Resultate zu erhalten geht man kaum fehl, wenn man die Menge HCl $\times$ 3,133 als die Menge 100 %iger Chlorsulfonsäure ansieht. **(98—99 % SO_3HCl.)**

Die Chlorsulfonsäure ist eine einbasische Säure: $SO_2\left\langle{OH \atop Cl}\right.$, mit welcher in einem Male sowohl sulfuriert, als auch chloriert werden kann, was früher unter Anwendung von Phosphorchloriden (PCl_3) und Chlorgas umständlich bewerkstelligt werden musste.

Mineralsäuren und Alkalien. Zur Bestimmung des Prozentgehaltes wägt man auf einer Analysenwage x gr auf eine Dezimale genau in einem trockenen Masskolben von 1 L. Inhalt ab und füllt den Kolben mit destilliertem Wasser bis zur Marke. Davon nimmt man nach tüchtigem Umschütteln mit Pipette 100 ccm heraus in einen $^1/_2$ L. Erlenmeyerkolben, wäscht mit destilliertem Wasser den Kolbenhals nach und titriert nach Zugabe einiger Tropfen der Indikatorlösung die Mineralsäuren mit $\frac{n}{1}$Natronlauge, die Alkalien, Laugen mit Normalschwefelsäure. Die Anzahl der verbrauchten ccm Titrierflüssigkeit gibt den Prozentgehalt der Lösung an.

Tabelle:

abwägen pro Normalliter für Titration			Indikator:
Salzsäure:	36,5 gr	davon 100 cc. zur	Metylorange (M. O.)
Schwefelsäure:	49,0 „		M. O.
Natronlauge:	40,0 „	Titration nehmen	Phenolphtaleïn (P)
Natriumkarbonat:	53,0 „		M. O.
Ammonhydroxyd:	85,0 „	davon 50 ccm z. Titr.	M. O.

$$\text{verbrauchte ccm } \frac{H_2SO_4}{1} \text{ mal } 0{,}4 = \% \ NH_3.$$

Kaliumpermanganat: Die Reinheit des Produktes wird durch Titration geprüft. Das zur Verwendung kommende Material sollte ca. 99,2—99,8 %ig sein. (Niedrigere %-Gehalte als ca. 98 %, also ca. 25 %iges Material crudum genannt, ist unrationell.)

Löslichkeit in H_2O kalt (10°) 4,2 in 100
„ „ „ „ (50°) 16,75 in 100

Das dunkelviolette Salz kann Spuren Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlor enthalten. Vor der Prüfung muss die Lösung von 0,5 gr in 25 ccm H_2O mit 2 gr Alkohol zur Desoxydation zum Sieden erhitzt werden. Das farblose Filtrat darf nach dem Ansäuern mit chem. reiner Salpetersäure durch Bariumnitrat nicht

(H_2SO_4), noch durch Silbernitrat (Chloride) mehr als opalisierend getrübt werden. Auf Salpetersäure prüft man nach Entfärben mit Oxalaten durch Zugabe von Ferrosulfatlösung.

Prozentgehalt des $KMnO_4$: 3,164 (aus $2 \times 158,2$) gr des fein gepulverten Materials werden in einem 1 L. Masskolben eingewogen und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Ferner wiegt man in einem andern 1 L. Masskolben 6,705 gr reines Natriumoxalat (nach Sörensen) ab und löst ebenfalls in der Kälte durch Auffüllen mit Wasser bis zur Marke. Von dieser letztern Lösung entnimmt man durch Pipette oder besser Bürette 30 ccm in einen 150 ccm Erlenmeyerkolben, versetzt mit 6—8 ccm konz. chem. reiner Schwefelsäure und erwärmt auf 60 Grad unter Umschütteln. Bei dieser Temperatur lässt man nun die Permanganatlösung unter Schütteln aus Bürette (100 ccm) bis zur bleibenden Rotfärbung zulaufen, wartet ca. 1 Min. und liest an der Bürette ab. 1 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumoxalat = 0,003164 gr $KMnO_4$. Verbraucht man gerade 30 ccm $KMnO_4$-lösung bis zur Rotfärbung, dann ist das Permanganat 100 %ig, verbraucht man z. B. 29,8 ccm $KMnO_4$, dann erhält man nach Proportion $30:29,8 = 100:x$; $= \frac{29,8 \times 100}{30} = x = 99,3\%$, Das Permanganat wäre demnach **99,3 %ig.**

Eine ähnliche Methode arbeitet mit Natriumthiosulfat $\frac{n}{10}$ Lösung in der Weise, dass man z. B. 10 ccm $KMnO_4$ $\frac{n}{10}$ Lösung in eine Lösung aus 2 gr Jodkali + 25 ccm H_2O + 10 ccm HCl (1:5) einlaufen lässt. Das ausgeschiedene Jod wird vermittelst Stärkelösung mit $^1/_{10}$ n Thiosulfat zurücktitriert auf farblos. Braucht man z. B. 9,97 ccm Thiosulfat $^1/_{10}$n, so erhalten wir für 100 cc. der angewandten $KMnO_4$-lösg. $9,97 \times 10 =$ **99,7 % $KMnO_4$**. Das Permanganat ist also 99,7 %ig.

Ausser diesen erwähnten Methoden gibt es noch andere, die teilweise in Merck's Prüfung der Reagentien auf Reinheit oder in Massanalyse von H. Beckurts, oder in Massanalyse von O. Kühling, von C. Winkler, F. P. Treadwell, Lunge-Berl., Chem. Techn. Untersuchungsmethoden etc. anzutreffen sind.

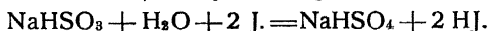
Natriumbisulfit. Kommt im Handel als Salz oder als Lösung vor und wird in beiden Formen verwendet. Die Kristalle geben

aber an der Luft Schwefligesäuredämpfe ab, wobei die reduzierende Wirkung dann verloren geht durch Bildung von Natriumsulfat. Die weissen Kristalle lösen sich im Verhältnis 1:4 in H_2O.

Hat man feste Kristalle zur Verfügung, dann verfährt man wie folgt: 1 gr feines Pulver wird in 100 ccm Wasser gelöst. Von dieser Lösung lässt man aus Bürette unter Schütteln in 30 ccm $^1/_{10}$n Jodlösung + 5 ccm HCl (1,124) solange solche zufliessen, bis gerade vollständige Entfärbung eintritt. Es ist dann

$$1 \text{ ccm } ^1/_{10}\text{n Jodlösung} = 0{,}005206 \text{ gr } NaHSO_3.$$

oder hat man eine Lösung, (spez. G. 1,355), dann nimmt man 10 ccm, verdünnt dieselben auf 1 L. mit Wasser. Von dieser Lösung nimmt man 5 ccm = 0,05 ccm der ursprünglichen Lösung heraus und titriert mit $^1/_{100}$ n Jodlösung.

$$NaHSO_3 + H_2O + 2\ J. = NaHSO_4 + 2\ HJ.$$

2 Grammatome = 2 × 126,85 gr Jod oxydieren 1 Grammolekul = 104,12 gr Bisulfit. 1,27 gr J. = 1000 ccm 1/100 n Jodlösung demnach 0,52 gr; der Faktor ist 0,00052.

Verbraucht wurden z. B. 34,67 ccm Jodlösung, daher zeigen dieselben 34,67 × 0,00052 = 0,01803 gr an, welche enthalten sind in:

$$0{,}05 \times 1{,}355 \text{ (spez. G.)} = 0{,}06775 \text{ gr.}$$

Aus der Proportion ergibt sich:

$$0{,}06775 : 0{,}01803 = 100 : x; \quad x = \mathbf{26{,}6\ \%\ NaHSO_3}.$$

Quantitativ kann man die schweflige Säure nie durch die Permangansäure bestimmen, weil die Reaktionsproduktenbildung abhängig ist von der Konzentration und der Temperatur (Bildung von Sulfaten und Dithionaten).

Natriumbisulfat: 1 gr wird in 50 ccm Wasser gelöst und mit M. O. als Indikator mit Normalkalilauge bis gelb titriert.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{1} KOH = 0{,}13813 \text{ gr } NaHSO_4.$$

Natriumbisulfat, $NaHSO_4$ ist auch unter dem Namen Saures, schwefelsaures Natrium oder Mononatriumsulfat im Handel. Es bildet grosse, farblose monokline Kristalle, die sehr leicht in Wasser löslich sind.

Natriumbikarbonat (Bikarbonat) enthält 36,9 % Na_2O; 52,38 % CO_2; 10,72 % H_2O, weisses, lockeres Pulver, löslich in

10—12 Teilen kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, zersetzt sich an der feuchten Luft, wobei es dann harte Klumpen bildet, gibt trocken erhitzt CO_2 und Wasser ab (Nachweis mit Ba $[OH]_2$ = Barytwasser) mit Säuren entweicht stark CO_2gas, Aufschäumen, gibt gelbe Natriumflamme beim Erhitzen (weitere Charakteristika sind in den Pharmakopoeen beschrieben). Gehaltsbestimmung: 1 gr des Pulvers (so wie es einläuft, vielleicht mit Spuren Feuchtigkeit) wird in 50 ccm Wasser kalt gelöst und mit Normalsalzsäure titriert bei Anwendung von M. O. bis Rosafärbung, es sollen hierzu 11,9 ccm nötig sein.

1 ccm Normalsalzsäure = 0,08405 gr $NaHCO_3$.
($NaHCO_3$ = 94—95,5 %; Na_2CO_3 = 2—5 %.)

Natronhydroxyd: techn. in Eisentrommeln (fest, **ca. 95—97 % NaOH**; 0,5—1,0 % Na_2CO_3; 3—5 % NaCl, etwas Fe_2O_3, Na_2SO_4, (Na_3SiO_4) = 125—128-grädig, weiss, strahlig kristalline, harte Massen, die sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung lösen (Vorsicht) die an der Luft Kohlensäure und Wasser anziehen und allmählig zu einer stark alkalischen Flüssigkeit zerfliessen, Natronlauge genannt. In 100 Teilen kaltem Wasser lösen sich 60 Teile Aetznatron, oder in heissem Wasser 250 Teile. Das darin vorhandene Eisen scheidet sich beim Auflösen in Wasser als Eisenhydroxyd in braunen Flocken ab, die filtriert werden sollen.

Vor dem Abwägen einer Probe muss das oberflächlich gebildete Na_2CO_3 mit Wasser abgespritzt werden.

Gehaltsbestimmung: 1 gr Aetznatron wird in 100 ccm Wasser gelöst und mit Phenolphtaleïn mit Normalsalzsäure in der Kälte titriert bis zum Verschwinden der Rotfärbung, wozu mindest 22,5 ccm $\frac{n}{1}$ HCl nötig sind. Nun gibt man 1 Tropfen Methylorangelösung zu und titriert weiter bis Umschlag nach rot. Bei dieser zweiten Titration sollen höchstens 0,5 ccm $\frac{n}{1}$ HCl nötig sein (5,3 % Na_2CO_3).

1 ccm $\frac{n}{1}$ HCl = 0,04006 gr NaOH.
1 ccm $\frac{n}{1}$ HCl = 0,05305 gr Na_2CO_3.

Die Bestimmung der flüssigen Lauge: siehe unter Alkalienbestimmung. Messung des spez. Gew. und Vergleich in dazugehörigen Tabellen. (Chemikerkalender 1918.)

Natriumkarbonat (Soda kalziniert mit ca. **90—92 %** Na_2CO_3). In 100 T. kaltem Wasser lösen sich 21,4 T.; in heissem Wasser jedoch 45 T. Die Lösung reagiert auf Lackmus stark alkalisch (blau) und braust beim Zusatz von Säuren stark auf (CO_2entwicklung). Man bezeichnet als 90grädige Soda solche, die 90 % alkalisches Natron enthält. Verunreinigungen sind Eisen, dann Sulfate, Chloride, Kalk etc. (Analysen siehe Lunge's Taschenbuch für die Sodafabrikation oder Lunge-Berl. Chem. Techn. Analyse) Treadwell, Analyt. Chemie Bd. II.

1 gr Soda wird in 50 ccm Wasser in der Kälte gelöst und mit $\frac{n}{1}$ HCl und Methylorange (von gelb auf braunrot) titriert. Bis zum Farbumschlag sollen mindestens 15 ccm $\frac{n}{1}$ HCl verbraucht werden. 1 ccm $\frac{n}{1}$ HCl = 0,05305 gr Na_2CO_3.

Ammoniak in Form von Ammonhydroxyd NH_4OH techn. rein, soll empyrheumafrei sein, d. h. mit 1 Tropfen $KMnO_4$ $\frac{n}{1}$ nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure sich nach 1—2 Min. nicht entfärben. Der Geruch sei rein ammoniakartig, was man am besten durch Anriechen eines verriebenen Tropfens auf der Handoberfläche nach Verdunsten des Gases prüft. Die Lösung soll vollkommen farblos und klar sein. Man berechne, dass man beim Herstellen von Ammoniaklösungen aus NH_3gas infolge der Volumenzunahme durch die Absorbtion des Gases in Wasser nur die Hälfte Wasser nehmen kann als man nachher nach dem Einleiten an Volumen Salmiakgeist oder kaustisches Ammoniak erhält. Im Fernern ist zu berücksichtigen, dass je geringer das spez. Gewicht der Lösung ist, je grösser der Gehalt an NH_3gas auftritt. Der Gehalt wird in Baumégraden ausgedrückt. Hält man einen, mit Salzsäure benetzten Glasstab über die offene Flasche, dann bilden sich weisse Nebel von Salmiak. Die Lösung reagiert stark alkalisch auf Lackmus.

85 gr (5 × 17) Salmiakgeist werden in einen Masskolben von 1 L. Inhalt eingewogen, dann bis zur Marke mit Wasser verdünnt und umgeschüttelt. Dann misst man in einem Erlenmeyerkolben 100 ccm $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 ab und lässt aus Pipette 50 ccm der Ammoniaklösung zulaufen, titriert alsdann mit $\frac{n}{1}$ Natronlauge zurück, bis die Lösung gerade gelb erscheint.

Die verbrauchten ccm $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure × 0,4 = % NH_3.

(22° Bé = **20,5 %** NH_3; 24° Bé = **24,5 %** NH_3.)

Man kann auch 5 gr Ammoniaklösung mit 50 ccm Wasser verdünnen und mit M. O. als Indikator mit $\frac{n}{1}$ HCl titrieren. Bis Farbenumschlag in rot erfolgt, sind mindestens 28,2 ccm $\frac{n}{1}$ HCl nötig.

1 ccm $\frac{n}{1}$ HCl = 0,01706 gr NH_3.

Ammonchlorid. In diesem bestimmt man durch Destillation des NH_3 den Gehalt. (Siehe Lunge-Berl. Bd. III, S. 371 Chem. Tech. Analyse.) Ammonchlorid enthält 31,85 % NH_3 und 66,28 % Cl.

Manganschlamm: Der Manganschlamm aus Oxydation enthält noch ca. 20 % Alkali, das nicht durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden kann. Es entsprechen 100 Teilen feuchtem Schlamm ca. 60—64 Teilen getrocknetem Schlamm, es ist demnach ca. 36-40 % Wasser noch darin, welches man durch blosses Schleudern kaum herausbringt. In dem Schlamme befinden sich im fernern noch organische Verunreinigungen, die aus der Oxydation herrühren und von dem Schlamme niedergerissen werden, zudem in Lauge unlöslich sind. Zur Analyse können trockener oder feuchter Schlamm zugezogen werden.

1. Man wägt z. B. 0,3 gr des getrockneten Schlammpulvers in einem Erlenmeyerkolben ab. Dann bereitet man sich eine Lösung aus 11,7 gr reinstem Ferroammonsulfat + 50 konz. Schwefelsäure, die man in einem 250 ccm Masskolben mit Wasser auffüllt bis zur Marke und gut umschüttelt. Nun bedient man sich einer $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$-lösung. Es werden zum Einstellen derselben aus der Ferroammonsulfatlösung 50 ccm entnommen. Man lässt aus Bürette $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$-lösung zulaufen, bis eben Rotfärbung eintritt. Verbraucht wurden z. B. 47,70 ccm $KMnO_4$ $^1/_{10}$ n. Nun verwendet man fernere 50 ccm der Ferrolösung (diese dient als Reduktionsmittel) und lässt dieselbe in den Kolben laufen, in welchem die Schlammprobe sich befindet. Unter Luftabschluss (mit Bunsenventil oder Wasservorlageröhrchen) wird der Inhalt so lange erhitzt, bis sich alles klar gelöst hat zu einer farblosen Lösung. (Bildung von Mangansulfat). Zum Zurücktitrieren des unverbrauchten Ferroammonsulfates wurden an $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganat verbraucht: 18,3 ccm. Die Differenz zwischen den beiden Titrationen beträgt: 29,4 ccm. Diese wurden für 0,3 gr Schlamm verbraucht; für 0,1 gr wäre dies 9,8 ccm. Da der Titer der $KMnO_4$-lösung 0,005433 beträgt, erhalten wir, bezogen auf 100 gr Schlamm trocken 9,8 mal

5,433 = 53,24 % MnO_2. Dies würde auf feuchten Schlamm berechnet ca. **33—34 % MnO_2** ausmachen.

2. Man kann auch genau 0,435 gr tr. oder feuchten Schlamm mit 10 ccm Normaloxalsäurelösung und verdünnter Schwefelsäure erwärmen, wobei sich der Schlamm unter Bildung von CO_2 löst. Nach vollendeter Reaktion wird die unveränderte Oxalsäure mit $^1/_{10}$ n Permanganat zurücktitriert;

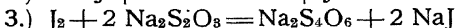
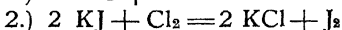
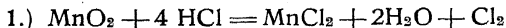
denn 1 Mol. = 87 gr MnO_2 gibt 1 Grammatom O. ab, welches 2 Grammatome H. oxydiert. 43,5 gr MnO_2 oxydieren also 1 Grammatom H., das enthalten ist in 1000 ccm $^1/_{10}$ n Oxalsäurelösung; mithin 4,35 gr MnO_2 in 1000 cc. $^1/_{10}$ n. Oxalsäure und 0,435 gr in 100 cc. $^1/_{10}$ n. Oxalsäure. Bringt man nun das Molekularanteilgewicht von MnO_2 = 0,435 gr Schlamm zusammen mit 10 ccm $\frac{n}{1}$ oder 100 ccm $\frac{n}{10}$ Oxalsäure, so ergeben die verbrauchten ccm derselben direkt den Prozentgehalt MnO_2 an. Diese Methode kann aber nur verwendet werden, wenn nur Spuren organischer Verunreinigungen anwesend sind, weil dieselben sonst auch noch reduzierend wirken könnten. (Siehe auch F. Fischer; chem. technolog. Rechnen, S. 14.)

Sind dagegen mehr Organ. Verunreinigungen anwesend, dann kann man sich folgender Methode bedienen:

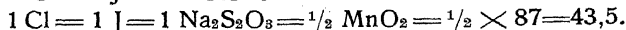
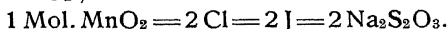
3. Man erhitzt p gr Schlamm in Salzsäure, fängt das entwickelte Chlorgas in Jodkaliumlösung auf, wobei sich Jod ausscheidet, welches man mit Thiosulfat bestimmt.

1.) $MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$

2.) $2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2$

3.) $J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$

Es entsprechen somit 1 MnO_2 = 2 $Na_2S_2O_3$. Da nun die Thiosulfatlösung $\frac{n}{10}$ ist, d. h. also 24,83 gr Salz ($Na_2S_2O_3$ + 5 aq) im Liter enthält, so entspricht 1 ccm Thiosulfat $^1/_{10}$ n. = 0,00435 gr MnO_2; denn

1 Mol. $MnO_2 = 2\,Cl = 2\,J = 2\,Na_2S_2O_3$.

$$1\,Cl = 1\,J = 1\,Na_2S_2O_3 = \tfrac{1}{2}\,MnO_2 = \tfrac{1}{2} \times 87 = 43{,}5.$$

Haben wir nun p gr Schlamm eingewogen und dazu n ccm Thiosulfat $^1/_{10}$ verbraucht, so ergibt sich der Prozentgehalt an MnO_2 durch

$$p : 0{,}00435 \times n = 100 : x$$

$$x = \frac{0{,}435 \times n}{p} = \%\,\mathbf{MnO_2}.$$

4. Der Trockengehalt von feuchtem Manganschlamm wird bestimmt durch Abwägen von 100 gr und Trocknen im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz (**100** — Trockenrückstand = % Wasser).

Wägt man direkt 0,435 gr Schlamm ein, so entspricht jeder ccm Thiosulfat $^1/_{10}$ n = 1 % MnO_2.

Frischer Schlamm kann direkt in einer, mit HCl und JK versetzten Lösung aufgelöst und alsdann ohne Destillation des Chlors titriert werden.

b) Organische Produkte.

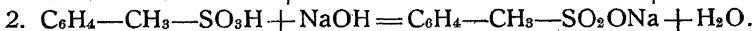
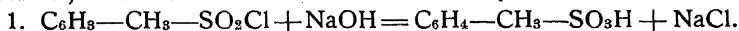
Toluol. Das Toluol ist das billigste Ausgangsprodukt für die Saccharinfabrikation. Es wurde früher nebenbei aus Tolubalsam, Harz einer Pinusart, durch trockene Destillation gewonnen, woher sein Name stammt. Im Grossen wird es aus dem leichten Steinkohlenteeröl (Destillat bei der Leuchtgasfabrikation) erhalten und durch fraktionierte Destillation daraus gewonnen, als farblose Flüssigkeit die spezifischen Geruch aufweist. Zur Analyse nimmt man ca. 100 ccm Toluol in einen Fraktionierkolben von etwa 150 ccm Inhalt und destilliert. Der Siedepunkt der Hauptfraktion soll zwischen 110 bis 111 (108—111) Grad C liegen bei gewöhnlichem Druck. Bei vermindertem Druck (ca. 15 mm) geht das Toluol schon bei 15 Grad über.

Toluol schwimmt auf Wasser; schüttelt man 10 ccm Toluol mit 10 ccm chem. reiner konz. Schwefelsäure, so müssen sich nach dem Schütteln zwei scharf getrennte Schichten bilden und darf die Säureschicht nach 24 Stunden Stehen keine Verfärbung zeigen. Bildet sich dagegen an der Berührungsstelle von Toluol und Säure eine Emulsion, die sich erst nach 5—10 Minuten völlig trennt und ist die Säure mehr oder wenig hellorange gefärbt, so ist das Toluol nicht paraffinfrei zu nennen. Nach einer Stunde tritt dann grüne Verfärbung der Säure auf, die bei längerem Stehen noch weiter durch die ganze Säure um sich greift, dabei entweichen Spuren schwefliger Säuredämpfe. Zur Prüfung auf vorhandenes Thiotolen löst man ein Körnchen Isatin in 10 ccm nicht zu starker, reiner Schwefelsäure und schüttelt mit 10 ccm Toluol. Bei Gegenwart von Körpern der Thiophenreihe färbt sich die Schwefelsäureschicht beim Stehen prachtvoll blau.

Schüttelt man 9 Teile Toluol mit 1 Teil chem. reiner Salpetersäure (1,44) so darf sich die Salpetersäure nur rot färben, muss aber völlig klar bleiben, nicht grünschwarz oder dickflüssig werden.

Orthotoluolsulfochlorid: enthält als Verunreinigung Parachlorid, Sulfone, Eisen, Wasser und Spuren Mineralsäuren, kann ganz rein nur durch Destillation bei 10 mm mit Siedepunkt von 126—128 Grad erhalten werden als farbloses Oel, das sehr stechend riecht, und bei 15 Grad ein spez. Gewicht von 1,340 hat. Es ist unlöslich in Wasser, sinkt darin unter, löst sich in Laugen und organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Schwefelkohlenstoff etc. Die Dämpfe reizen die Augen zu Tränen. Bei der Destillation, die technisch nicht durchgeführt wird, bleiben die anorganischen Verunreinigungen zurück.

Die Analyse besteht in einer Verseifung mit Natronlauge. Es werden z. B. 9,527 gr ($^1/_{20}$ Mol. Gewicht) des Sulfochlorids mit 100 ccm $\frac{n}{1}$ Natronlauge in der Art verseift, dass man das Sulfochlorid in eine mit eingeschliffenem Stöpsel versehene Glasflasche mit 100 ccm $\frac{n}{1}$ Lauge hineinspült, zuschliesst und mit heissem Wasser von aussen her unter gutem Schütteln erwärmt. Der Ueberschuss an Natronlauge wird mit $\frac{n}{1}$ HCl unter Anwendung von Phenolphtaleïn zurücktitriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm Normallauge gibt direkt den Prozentgehalt an. Die Verseifung ist beendet, wenn sich alles Oel klar im Wasser auflöst.

1. $C_6H_3—CH_3—SO_2Cl + NaOH = C_6H_4—CH_3—SO_3H + NaCl.$
2. $C_6H_4—CH_3—SO_3H + NaOH = C_6H_4—CH_3—SO_2ONa + H_2O.$

Zweite Bestimmungsmethode von Sulfochloriden: Das Sulfochlorid muss sich klar in Aether lösen. Zur Bestimmung des Chlors als Chlorid werden 2 gr Sulfochlorid mit 100 ccm $\frac{n}{1}$ alkohol. Kalilauge 1 Stunde am Rückflusskühler verseift, dann Wasser zugegeben, mit Salpetersäure stark angesäuert (Lackmus) und das abgespaltene Chlor mit Silbernitrat bestimmt. In einer zweiten Probe wird event. das in Wasser lösl. freie Chlor bestimmt und vom ersteren subtrahiert. Aus dem gefundenen Chlor errechnet sich das Sulfochlorid. (Mol. Gewicht des Sulfochlorids = 190,51).

Dritte Methode: 100 gr Sulfochlorid werden mit Ligroin extrahiert und der Rückstand als Toluolsulfosäure berechnet.

Paratoluolsulfochlorid: ist fest, enthält Spuren Orthoöl, Eisen und Wasser, löst sich in Aether und kristallisiert daraus in schönen Nadeln, die beim Zerbrechen anfänglich leuchten, der Siedepunkt beträgt bei 12 mm 139—140 Grad. Die letzten Spuren an Oel können durch Abdünsten und Auswaschen mit kaltem Wasser beim Ausschleudern entfernt werden.

Die Analyse wird auf gleiche Weise, wie beim Orthochlorid ausgeführt. (Verseifung). (Techn. Parachlorid enthält ca. 88—90% Sulfochlorid).

Untersuchung von Toluolsulfamid. Das Amid löst sich in heissem H_2O; ferner in Natronlauge, Kalilauge zu Salzen, die schon durch die Kohlensäure der Luft oder Salze, wie Ammonchlorid, Soda, Natriumbikarbonat, Borax etc. das Amid wieder ausscheiden lassen. Auch organische Lösungsmittel dienen zum Auflösen von Amid. (Alkohol.)

Als brauchbares Kriterium ist die Bestimmung des Schmelzpunktes aufzufassen. Derselbe beträgt bei chem. reinem Orthoamid 154-155 Grad C. uncorr. Techn. reine Amide haben Schmelzpunkte, wie 148—152; 151—153. Gemische der Ortho- und Paraverbindung schmelzen niedriger, unscharf und in grössern Gradzwischenräumen. (Trübungen im Schmelzfluss). Zur Identitätsbestimmung kann eine quantitative Stickstoffbestimmung (nach **Kiehldahl** (siehe Treadwell, Analyt. Chemie Bd. II, S. 54) und eine Schwefelbestimmung ausgeführt werden mit dem vorher zuerst aus Alkohol umkristallisierten Amid. (Siehe Treadwell Bd. II, S. 277.)

Analyse: 1. Wassergehalt: 5 gr feines Amidpulver werden auf einem Uhrglas bei 100—105 Grad im Dampftrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, so die Feuchtigkeit bestimmt und auf Prozente H_2O umgerechnet.

2.) Bestimmung der anorg. Verunreinigungen, Eisen, Blei, Natriumchlorid: 2—5 gr Substanz (fein gepulvert) werden im Platintiegel langsam verascht und geglüht. Ein eventuell übrig bleibender Rückstand (Asche) kann aus NaCl oder Metalloxyden bestehen.

3.) 5 gr fein gepulvertes Amid werden in einem Rundkolben mit 250 ccm 10%iger, reiner Schwefelsäure versetzt (1 Teil konz. H_2SO_4 + 8,6 T. Wasser) und ca. 1—2 Stunden auf dem Wasser-

bad unter öfterem Umschütteln erhitzt. Das Orthoamid löst sich hierbei auf, Paramid und Verunreinigungen organischer Art bleiben ungelöst. Die Lösung soll möglichst hell gefärbt sein bei reinerem Material; wird aber gelb bis braun, wenn viele Verunreinigungen da sind. Sie wird heiss durch einen vorher gewogenen Platinschwammfiltertiegel abfiltriert (in der Kälte Ausscheidung des Orthoamids) und mit etwa 10 %iger ebenfalls heisser H_2SO_4 nachgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Dampftrockenschrank getrocknet. Hierauf wird nun der Tiegel gewogen. Aus den gefundenen Werten errechnet sich das o-Amid in % aus: 100 % — (Paramid + Verunreinigungen + Wasser in %). Das Filtrat ergibt beim Erkalten Ausscheidung von Orthoamidkristallen. Das Paramid erhält man, wenn man vom Gewicht des unlöslichen Rückstandes die anorganischen Rückstände + Feuchtigkeitswasser subtrahiert. Die einzelnen Ausscheidungen sind noch auf ihre Schmelzpunkte zu prüfen. (Methode erprobungsbedürftig, insbesondere für stark para-haltige Amide.)

Eine orientierende quantitative Analyse von Toluolsulfamid kann in der Weise durchgeführt werden, dass man das fein gepulverte Amid oxydiert, unoxydierte Mengen des o-Amids ausscheidet, trocknet und wägt und das mit Säuren gefällte Gesamtprodukt aus Saccharin und event. Parasaccharin durch Zersetzen mit Schwefelsäure nach bei Saccharinuntersuchung beschriebener Methode analysiert. Die Summe aus Wassergehalt, anorganischer Asche, zurückgewonnenem Amid, gebildeter Parasäure und Saccharin gibt dann approximative Anhaltspunkte über die quantitative Ausbeute an Saccharin aus dem oxydierten Amid, auf was es hier insbesondere ankommt, da das in Frage kommende Amid doch meistenteils in Saccharin umgearbeitet wird. — 10 gr fein gepulvertes Amid werden in einem Erlenmeyerkolben mit 200 ccm Wasser hineingespült. Alsdann setzt man 7,5—8 gr einer 30 %igen Natronlauge zu, erwärmt auf ca. 40—45 Grad, sodass sich alles Amid auflöst. Etwa verbleibende, unlösliche Rückstände werden abfiltriert und das Filtrat mit ca. 16—18 gr Kaliumpermanganat (99 %ig) allmälig versetzt, und bei obgenannter Temperatur so lange geschüttelt, bis die Lösung sich von selbst abzukühlen beginnt. Es scheidet sich ein brauner Schlamm ab (Manganschlamm).

Diese grüne Lösung wird mit wenig schwefliger Säure entfärbt und der braune Schlamm bestmöglichst abgenutscht und mit wenig heissem Wasser gründlich nachgewaschen und abgepresst. Das klare farblose Filtrat wird unter Umschütteln mit Salzsäure vorsichtig versetzt bis zur Neutralisation auf Lackmus. Im Moment der Neutralisation ist das unveränderte o-Amid gefällt. Man lässt 12 Stunden stehen, filtriert den event. Rückstand auf ein gewogenes Filter ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser nach, fällt das im Filtrat sich befindliche Saccharin (event. Parasaccharin) mit konz. Mineralsäure aus und lässt 12 Stunden (über Nacht) stehen. Dann filtriert man von dem ausgeschiedenen weissen Niederschlag durch ein vorher gewogenes Filter ab, wäscht mit sehr wenig kaltem Wasser nach und trocknet bei 105°. Es ergibt sich aus der gefundenen Menge der aus dem Amid praktisch zu erhaltende Süßstoff, den man nach einer, beim Saccharin beschriebenen Methode weiter analysieren muss. Theoretisch müssten 100 Gewichtsteile Saccharin aus mindest 93,44 Teilen Reinamid hervorgegangen sein. Praktisch hat man aber einen Verlust von mindest 5—10 % bezogen auf Reinamid bei der Oxydation. Aus der event. erhaltenen trockenen Parasäure kann man in ähnlicher Weise den ungefähren Gehalt an Para-amid retourrechnen, da 100 kg Parasäure theoretisch 85,08 kg Para-amid entsprechen. Dabei ist ungefähr mit derselben Verlustzahl zu rechnen, wie dieselbe bei der Oxydation von o-Amid (Reinamid) in Rechnung gestellt wurde.

Man bestimmt somit:

1. Zurückgewonnenes Reinamid (Sm. P. 151—153).
2. Errechnetes Reinamid aus gefundenem Saccharin. (90—95 Sacch. = 100 T. o-Amid.)
3. Errechnetes Paraamid aus gefundenem Parasaccharin. (98 bis 104 T. Parasaccharin = 100 T. p-Amid.)
4. Feuchtigkeitsgehalt aus Amidprobe.
5. anorgan. Verunreinigungen und event. organ. unlösl. Rückstände.

Die Summe der einzelnen Bestimmungswerte als 100 % angenommen.

Eine ungefähre Kontrolle über die Summe von (o + p) = Gesamtamid liesse sich in der Weise ausführen, dass man z. B.

$^1/_{10}$ des Mol. Gewichtes von Amid = 17,11 gr (feinst gepulvert) in 100 ccm $\frac{n}{1}$ Natronlauge in der Kälte auflöst, ca. 8 Tr. einer Indikatorlösung von Phenolphtaleïn, bis die Lösung gut rot ist, hinzufügt, und mit $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure (rein) auf gerade farblos zurücktitriert. Man erhält sodann: 100—Anzahl gebr. ccm $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure = % Gesamtamid.

Die Differenz bis 100 % besteht aus Wasser und Verunreinigungen. Auf absolute Genauigkeit ist jedoch bei diesen Methoden nicht zu rechnen, sie liefern nur approximative Zahlen, die nur eine Orientierung gestatten. Für gewöhnlich begnügt man sich daher in der Praxis mit der Bestimmung des Wassergehaltes; der, in Lauge unlöslichen Verunreinigungen und des Schmelzpunktes (oder event. des Erstarrungspunktes). Ein Schmelzpunkt für Reinamid, der unter 148 Grad C. heruntergeht, deutet auf stark parahaltiges Amid. Sehr gute Handelsamide weisen Sm. P. von 152—153, corrig. = 154—155 Grad auf.

Parasäure (Parasulfamidobenzoesäure) 1.) durch Titration: 20,12 gr Parasaccharin ($^1/_{10}$ Mol. Gew.) werden in 100 ccm Normal-Natronlauge im Becherglas durch Umschütteln kalt gelöst und mit Normalschwefelsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator auf farblos zurücktitriert.

100—x ccm Normalschwefelsäure = % Parasäure (Parasaccharin). 2.) durch Ausscheidung: (Siehe Seite 57 unten). Die quantitative Bestimmung des Parasaccharins ist nur erforderlich, wenn die qualitative Prüfung die Anwesenheit dieser Säure ergeben hat. Ist die Reaktion positiv, dann werden 18,31 gr Saccharin mit 73,2 ccm Wasser angeteigt, 1,71 gr Ammonhydroxyd (100 %ig) = 8,11 gr von 22 Grad Bé. zugefügt und in der Kälte geschüttelt bis Lösung eingetreten ist. Dann fällt man mit ca. 9 gr Eisessig (Zusatz bis schwach sauer, Phenolphtaleïn) die Parasäure aus, lässt mindestens 12 St. stehen, filtriert ab, wäscht mit essigsäurehalt. kalt. Wasser nach, trocknet den Niederschlag und wägt. (Sm. P.?) Im Filtrat wird das Saccharin mit Salzsäure gefällt und die Ausfällung nach Trocknen gewogen: = gr Saccharin. (Vergleiche mit Methode Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, Seite 63 der vorliegenden Schrift.)

Saccharin (Ergänzung zu Seite 64) kann auch aus der **Differenz** d. h. aus **100** % — (% H_2O + % Asche + % Parasaccharin) annähernd berechnet werden.

(Zur Bestimmung von Wasser und Asche werden 3—5 gr Substanz angewandt, für Parasaccharin 5—10 gr.)

Das approximative Verhältnis der Ortho- und Paraderivate in den Zwischenprodukten (Sulfochlorid oder Rohamid) lässt sich zurzeit nur dadurch einigermassen feststellen, dass man dieselben direkt ohne Reinigungsprozess in das Endprodukt (Saccharin) weiter umwandelt und dieses alsdann auf den Prozentgehalt an Ortho- und Paraverbindung untersucht.

9. Anwendungsformen von Saccharin.

Saccharin kommt als reines Saccharin (98—99 %ig) oder dann in Form seines löslichen Salzes (als Kristallsaccharin oder in Tablettenform als Mischung mit Natriumbikarbonat) in den Handel. In England trifft man kleine Linsen an, welche ausschliesslich aus getrocknetem Kristallsaccharin in Pulverform bestehen, die sich glatt in Wasser lösen und beim Auflösen kein Kohlensäuregas entwickeln. Doch ist die Saccharin-bikarbonatmischung zweckmässiger zu nennen, da dieselbe das reine, schwer in Wasser lösliche Saccharin (Raffinade) leichter zu lösen ermöglicht und zudem, je nach dem angewandten Mischungsverhältnis jeder beliebige Süssigkeitsgrad erreicht werden kann, was bei dem ebenfalls leichtlöslichen Saccharinnatrium (Kristallsaccharin) nicht möglich ist. Letzteres besitzt einen konstanten Süssigkeitsgrad, der ungefähr der 440fachen Süssigkeit von Rohrzucker gleichkommt. In Bezug auf Handlichkeit sind die beiden Formen des löslichen Saccharins so ziemlich gleichwertig zu nennen.

Die Saccharintabletten existieren im Handel als runde oder viereckige, grössere oder kleinere Tabletten.

Die grösseren Saccharin-Bikarbonattabletten haben ein Gewicht von 0,5 gr mit einem durchschnittlichen Saccharingehalt von 30, 40, 50, 60 % Saccharin, entsprechend 165—330 (350) fachem Süssigkeitsgrad. Die kleinen Tablettchen, auch Linsen genannt, wiegen ca. 0,07 bis 0,08 gr, enthalten etwa 20 % Saccharin und

sind 110fach. Diese Linsen sind in etwa dem 8—10fachen Quantum Wasser von ca. 20 Grad glatt und farblos löslich, wobei Trübungen auf Verunreinigungen schliessen lassen. Als solche sind neben Parasulfaminobenzoesäure (ein beinahe immer auftretendes Nebenprodukt) unreines oder zu viel (nicht entsprechend der Deklaration) Natriumbikarbonat aufzufassen, neben fälschlicherweise auftretenden Zusätzen von Zuckerarten (siehe Verfälschungen) und Beschwerungsmitteln. Diese Geschmacksstoffe können den Süssigkeitswert unter Umständen bedeutend herabsetzen.

Neben den erwähnten Formen gibt es noch ein, in Briefpackung verkäufliches, leicht lösliches Saccharin in Gewichtsmengen von 2 gr trockenem Pulver, entsprechend 1 kg raffiniertem Zucker. Diese trockene, leichtlösliche und bikarbonatfreie Form hat einen Süssigkeitsgrad von 500 Einheiten und wird aus den verwitterten Kristallen, welche ursprünglich zwei Molekule Kristallwasser enthielten, gewonnen.

Saccharin oder dessen Alkalisalz hat eine grosse Verwendungsfähigkeit. Sowohl im Haushalte, der Pharmacie, der Medizin und der Industrie kann es als Gewürz, als Ersatzmittel für Zucker genommen werden. Doch sind immerhin seine Verwendungsmöglichkeiten beschränkt und ist seine Anwendung, da ihm der „Körper“ fehlt (Mangel an Masse) nicht überall von Vorteil. In folgenden Gebieten kann dasselbe zweckmässig Verwendung finden: zum Versüssen von Kaffee, Thee, Milch, Grog, Punsch, Fruchtwässern, (Limonaden) Bowlen, Maitrank, ferner bei der Herstellung von bestimmten Fruchtsäften, Dunstobst, Kompotten, Fruchtkonserven, Fruchtmusen, Marmeladen, insbesondere in der Küche der Zuckerkranken oder Diabethiker (siehe Saccharin im Haushalte, von **Carmen Richter**, Verlag A.-G. vorm. Fahlberg & List, Magdeburg oder dann in Saccharin im Haushalte von Lina Morgenstern).

In der Pharmacie spielt Saccharin als Geschmackskorrigens eine grosse Rolle. (Bei Verwendung von Chinin und andern Alkaloiden), da verhältnismässig wenig (man nimmt hier mit Vorteil das leichtlösliche Saccharinnatriumsalz) Süßstoff gebraucht wird, um die Bitterkeit zu paralysieren. Als Zusatz zu Präparaten, die der Konservierung der Zähne dienen, wie Zahnpulver, Zahn-

wasser etc., die aus Myrrha, Kalmus, Radix iris zusammengesetzt sind, ist der Süßstoff anwendbar, denn er verbessert hier nicht nur den Geschmack, sondern übt vermöge seiner antiseptischen Eigenschaften gährungs -und fäulnishemmende Eigenschaften aus.

Ueber die therapeutische Anwendung des Saccharins sind zahlreiche, auf wissenschaftlichen Untersuchungen basierende Abhandlungen veröffentlicht worden. Allgemein bekannt ist, dass das Präparat den **Zuckerkranken** den süssen Geschmack ersetzt, da diese Leute keinen Zucker als solchen geniessen dürfen. Diese Krankheit, wird angenommen, rührt von einer Lebererkrankung her, indem letztere verunmöglicht, dass Glykogen gebildet wird, resp. sich ansammelt. Die Polysaccharide (Stärke, Dextrin, Gummi) werden durch die Magendarmkanalsäfte abgebaut und beim Gesunden die resorbierten Monosaccharide zum Teil in der Leber in Glykogen umgewandelt, zum Teil verbrannt und zu einem weitern Teil im Blute als Blutzucker (0,1 $^0/_0$) zirkulierend zurückgelassen. Der Diabethiker akkumuliert nun weniger Glykogen; scheidet daher Zucker im Harne aus. Nun dürfen jedoch zweckmässigerweise dem Zuckerkranken nicht alle Kohlehydrate entzogen werden, er muss sogar solche zu sich nehmen, sonst tritt bei ihm sogenannte Acidosis auf. Der Organismus wird genötigt, um den nötigen Energiebedarf zu decken, reichlich eigenes Fett zu verbrennen. Dabei entstehen in grösseren Mengen Fettabbauprodukte (Beta-oxybuttersäure, Acetessigsäure, Aceton etc.) welche dem Blute als Säuren die notwendigen Alkalien entziehen, wodurch die Eiweisskörper weniger in Lösung gehalten werden, was Zirkulationsstörungen im Blute bewirkt, welche eine verringerte Lebensfähigkeit zur Folge haben.

Auch bei **Gicht-**, **Magen-** und **Darmkrankheiten**, ferner **Fettleibigkeit** kann Saccharin (am besten das Natriumsalz) mit Erfolg angewendet werden. (Förderung der Peristaltik, sodass nicht alle Nährstoffe völlig ausgenutzt werden können, was ein Abmagern bewirkt). In der Kinderklinik bedient man sich mit Vorliebe des Süßstoffs zur Verhütung von Blähungen, die von Diarrhöe begleitet sind, ferner als Versüssungsmittel für Kindergebäck, da Saccharin nicht gährungsfähig ist.

Betrachten wir noch die Verwendung des Süßstoffs in der Industrie. Hier treffen wir auf eine sehr umfangreiche Anwendungsmöglichkeit. Stärkezucker, Zuckersyrupe, Kakaomischungen, Oele, Zahnwässer, künstliche Mineralwässer, Limonaden, Liqueure, Bier, Essenzen, Weine, Beerenweine werden teilweise durch Zusatz von löslichem Saccharin versüsst. Für Weine kommen jedoch alkoholische Lösungen als Korrigens in Betracht.

Ueber weitere Verwendungsmöglichkeiten, die nicht alle im Rahmen dieser Schrift wiedergegeben werden können, gibt die Broschüre: Saccharin, von der A.-G. vorm. Fahlberg & List in Salbke-Westerhüsen ausreichende Auskunft. Eine andere Zusammenstellung benannt: Saccharin als Diäthetikum im Haushalte, verfasst von Carmen Richter gelangte 1916 ebendaselbst zur Ausgabe. Um einige Beispiele über die Lösungsvorschriften zu geben, soll nachfolgende Vorschrift einer amerikanischen Firma mitgeteilt werden.

a) 1 Unze (28,35 gr) trockenes Saccharinnatriumpulver (500 fach) wird in 1 Gallon (3,8 L.) kaltem Wasser gelöst. Diese Lösung ist ebenso stark wie 31 Pfund (engl.) Zucker. Beim Auflösen soll gerührt werden, damit eine gleichmässige Verteilung eintritt.

b) Um diese Lösung an Körper zu bereichern (für Limonaden) setzt man 31 Pfund Zucker und gibt genügend Wasser zu, um dieselbe Syrupkonsistenz zu erhalten, wie wenn man allein 62 Pfund Zucker zugesetzt hätte.

Diese Auflösungen sollen in einem emaillierten, gläsernen oder hölzernen Gefäss gemacht werden, wobei auch eventuell Tongefässe in Betracht kommen können.

Hat man Raffinadesaccharin zur Verfügung, dann wird 1 Unze in 1 Gallon heissem Wasser gelöst, mit 35 Pfund Zucker versetzt, sodass eine Lösung erhalten werden kann, die ca. 70 Pfund Zucker äquivalent ist.

Saccharinrezepte: aus Hager, Pharmazeutisches Manual.

Saccharin	= 50	
$NaHCO_3$	= 25	
Wasser	= 675	(kalkarm)
Weingeist	= 250	(90 %ig)
80 ccm Lösung	= 1	Zucker
8 gt „	= 1	St. Würfelzucker

Diabetintabletten:

Saccharin	= 12
$NaHCO_3$	= 45
Weinsäure	= 43

mit etwas Farbstoff.

Saccharinpastillen:

Saccharin	= 10
Soda	= 7,5
Mannit	= 160
Glycerin	= 10

mit etwas Orangenblütenwasser.

Stärkesyrup mit Saccharin:

90 kg weissen Stärkesyrup aufkochen, dann 100 gr Raffinadesaccharin zu unter Umrühren. Auffüllen mit heissem Wasser bis auf 100 L.

1 L. dieses Syrups = 1 kg Zucker.

Mundwasser:

Saccharin	= 10,0
Köln. Wasser	= 100,0
Lavendelsprit	= 200,0
Myrrhentinktur	= 100,0
Sprit, verdünnt	= 600,0

Himbeerlimonade:

Himbeeressenz	= 128 gr
Himbeercouleur	= 32
Weinstein	= 3,5
Zitronensäure	= 48
Syrup	= 5 L.

Limonade:

Lösliche Zitronenessenz	= 40
„ Limonenessenz	= 24
Zitronensäure, kristallisiert	= 48
Saccharinsyrup	= 5 L.

10. Der Handel mit Süßstoffen.

a) Allgemeines (Preise, Zölle usw.).

Der **Handel** mit Saccharin und Tablettensaccharin **in der Schweiz** wurde vor und teilweise während des europäischen Krieges frei gestattet, und nur gegen Ende des Jahres 1918 staatlich monopolisiert. In der Zwischenzeit wurde die schweizerische Kundschaft insbesondere durch die Vertriebsstelle des Saccharinsyndikates, dem zur Zeit 5 Fabriken angehören und durch 3 weitere Outsiderfabriken mit Süßstoff versorgt, welch letztere insbesondere sich, soweit es die Zufuhr der für die Fabrikation notwendigen Rohmaterialien gestattete, mit dem Export nach den nordischen Staaten befassten.

Was die Organisation von Süßstoff-Handelszentralen anbetrifft, ist nachfolgendes erwähnenswert. Die Fabrikanten liefern an eine bestimmte Zentrale sämtliche Erzeugnisse dieser Branche ab, garantieren für deren vorgeschriebene Zusammensetzung und Reinheitsgrad. Von dieser Zentrale aus wird das Saccharin in einheitlicher Verpackung zum Verkauf angeboten und der Preis des Präparates festgesetzt. Der resultierende Gewinn wird unter die betreffenden Anteilhaber nach Massgabe ihrer Einlieferungen jährlich verteilt. Es liegt im Interesse eines Syndikates, ebenfalls

für den Einkauf und die Verteilung der Rohmaterialien, sowie für den Verkauf der Zwischen- und Abfallprodukte besorgt zu sein, insofern dieselben nicht selbst in der Anlage zur Verwertung gelangen.

Vor dem Kriege kamen als Ausfuhrländer insbesondere Skandinavien, Japan, Holland, England mit Kolonien und Russland in Betracht. In die anderen Länder ist die Einfuhr teils verboten, anderenteils durch enorme Zölle beinahe unmöglich gemacht worden. Trotzdem konnte an der Fabrikation, da in grossen Mengen fabriziert wurde, stetsfort verdient werden, indem die betreffenden Fabriken mit Einstandspreisen für Reinamid = Fr. 3,5—4,0 = und für Saccharinraffinade mit Fr. 5,5—6,5 pro Kilo im Jahre 1914 zu rechnen hatten. (Dabei ist jedoch nicht zu vergessen, dass in den meisten Anlagen dieser Art bereits eine Totalabschreibung erfolgt war.) Der Verkaufspreis pro Kilo Saccharin schwankte in der Schweiz im Jahre 1914 von Fr. 8,5—12,0 (M. = 9,5 Fr. pro kg). Für Kristallose wurde per Kilo ca. Fr. 8,0—9,0 = bezahlt. (Einstand ca. 6 Fr. pro kg.) Die jährliche Produktion der Schweiz an Saccharin dürfte in normalen Zeiten ca. 100—150000 kg betragen.

Saccharinausfuhr aus der Schweiz in den Jahren 1911—1918:

Jahr 1911	92,900	kg	Wert Fr.	859,571
„ 1912	68,900	„	„ „	696,877
„ 1913	79,000	„	„ „	815,504
„ 1914	89,800	„	„ „	904,443
„ 1915	59,600	„	„ „	1,502,675
„ 1916	15,800	„	„ „	1,086,541
„ 1917	18,900	„	„ „	2,082,155
„ 1918 (Jan.—Juni)	14,523	„	„ „	1,042,052

Saccharineinfuhr in die Schweiz:

Jahr 1914	600	kg	Wert Fr.	6,812
„ 1915	19,700	„	„ „	242,708
„ 1916	400	„	„ „	11,480
„ 1917	3,000	„	„ „	12,148
„ 1918 (Jan.—Juni)	—	„	„ „	—

In Deutschland wurde im Jahre 1902/3 das Süßstoffgesetz eingeführt. Dies hatte zur Folge, dass der Staat die Totalmono-

polisierung einführte, d. h. Verkauf und Fabrikation sowie Ausfuhr unter Staatskontrolle stellte. Als einzig konzessionierte Saccharinfabrik läuft in Deutschland diejenige der Saccharin-Fabrik A.-G. vormals Fahlberg & List in Salbke-Westerhüsen (Provinz Sachsen); in Oesterreich-Ungarn: Oester. Chemikalienwerke Rud. Goldschmidt & Cie., Oderburg (öster. Schlesien). Ausser bereits in der Einleitung erwähnten Saccharinfabrikanten kommen noch nachfolgende ausländische Firmen zurzeit in Betracht: In Frankreich: Usine du Rhône à St. Fonds; in England: Saccharine Corporation Ltd. in London (nur Verkauf); in Amerika: Monsato Chemical Works in Saint Louis, U. S. A.; Harman, Delaire & Schaefer, New-York.

In Deutschland wird Saccharin durch die Apotheken und Drogerien gegen ärztlichen Gutschein verkauft. Die Präparate gelangen in vorgeschriebenen Packungen zur Ausgabe; mehr als 50 gr darf niemand auf einmal im Besitze haben. Ohne Rezept werden bis zu 25 gr Süßstoff pro Person abgegeben.

Deutsche staatl. Preise für Inland (1910):

		Mk.	-fach süss
1 kg	Reinsaccharin, 100 %ig	30 =	550
1 „	(Saccharinnatiumpulver, entwässert, 90 % Saccharin enthaltend)	28 =	475—500
1 „	Kristallose (Saccharinnatriumsalz, wasserhaltig, 75 % Saccharin	25 =	440—450
1 „	Tabletten (Bikarbonatmischung) Nr. 1	15,75 =	110
1 „	„ „ „ „ 2		180
1 „	„ „ „ „ 3		350

Der deutsche Auslandspreis ist auf ca. 15 Mk. pro kg festgelegt und betrug anno 1888 noch 150 Mk.

In der Schweiz stieg im Jahre 1918 der Saccharinpreis im Inland bis auf 350—400 Fr. per kg, während nach Holland und Skandinavien noch Preise bis zu Fr. 1500 pro kg erzielt wurden. In Deutschland wurde in dieser Zeit zu Mk. 160—200 pro kg gehandelt. (Monopolware: 40—50 Mk. pro kg.)

In Oesterreich war bis zum Kriege 1914 Fabrikation und Handel verboten, um die Interessen der Rübenzuckergrossindustriellen nicht zu schädigen. Hier durfte, wie übrigens auch in Amerika, Italien, Portugal, Dänemark, Schweden, Spanien, Griechen-

land usw. Saccharin nur medizinal verwendet werden. In Frankreich war es, ebenso in der Türkei direkt verboten worden, während England, Australien, Indien, Südafrikastaaten, unbeschränkte Einfuhr gestatten.

Durch hohe Einfuhrzölle verhinderten einige Staaten wohl die Einfuhr, förderten jedoch das Schmuggelwesen in erheblichem Masse.

Einfuhrzölle:						
	Belgien	112	Mk.	pro	kg	
	Holland	5	„	„	„	ad valorem
	Russland	0,48	„	„	„	
	Schweiz	2,0	Fr.	„	„	
	Italien	8,0	Mk.	„	„	
	Grossbritannien	41,05	„	„	„	
	Aegypten	10,0	„	„	„	10 % ad val.
	Kanada	20,0	„	„	„	20 % „ „
	Union	14,0	„	„	„	
	Portugal	83,61	„	„	„	
	Oesterreich	20,0	Mk.	pro	kg	
	China	5,0	„	„	„	5 % ad.val.
	Japan	5,0	„	„	„	5 % „ „
	Argentinien	25,0	„	„	„	25 % „ „
	Brasilien	48,0	„	„	„	48 % „ „
	usw.					

Orthoamid wurde vor dem europ. Kriege durch Syndikats- und Outsiderfabriken aus der Schweiz, nach Holland, Transvaal, Ungarn und Russland exportiert, um dort an Ort und Stelle selbst in Saccharin umgewandelt zu werden. Dasselbe geschah mit sogenannten cachierten Saccharinen (Saccharinestern oder Ortosulfamidobenzoesäure, unter dem Namen Amerol, Orthosäure, mit Kaliumpermanganat vermischtem Reinamid etc.) Jetzt ist vom Syndikat jedoch auch diese Amidveräusserung eingestellt worden, sodass auch hier wieder ein freies Feld für Ouitsider wie ehedem in Aussicht steht. Wie sich die Lage nach dem Kriege gestalten wird, ist vorerst nicht übersehbar, immerhin dürfte voraussichtlich kaum mit einem Rückgang des Saccharinkonsums in absehbarer Zeit zu rechnen sein, wenn die Verkaufspreise in mässigen Schranken gehalten werden.

b) Handelsformen des Saccharins.

Saccharin wird in einer wasserschwerlöslichen und einer leichtlöslichen Form in den Handel gebracht.

1.	als Raffinadesaccharin schwer löslich	550 fach	100 %ig (99,8 %),
2.	als Kristallsaccharin wasserhaltig.	440—450 fach	75 %ig (76 %),
3.	als Kristallsaccharin wasserfrei, pulv.	475—500 fach	ca. 90 %ig (87—89 %),
4.	als Sacch.-bikarbonatmischung (Tabletten)	350 fach	ca. 63,6 %ig an S.
5.	do.	330 „	„ 60 % „ „ „
6.	do.	275 „	„ 50 % „ „ „
7.	do. (Linsen)	110 „	„ 20 % „ „ „

Die grösseren Saccharintabletten haben ein Gewicht von 0,5 gr (165—350 fach) und sind leicht in Wasser (kalt) löslich, insofern dieselben noch frisch sind, ältere, gelagerte Tabletten bilden eine harte Masse und sind schwerer löslich.

Die 20 %igen Tablettchen, auch Linsen genannt, lösen sich, wenn sie frei von Verunreinigungen (Parasäure, Mannit, Milchzucker) sind in etwa der 8—10 fachen Gewichtsmenge Wassers von ca. 20° C. glatt und farblos unter Entwicklung von Bläschen (Kohlensäuregas) auf. Diese Linsen haben pro Stück ein Gewicht von 0,07—0,08 gr (ein kg Linsen im Gewicht von ca. 0,067 bis 0,069 gr pro Stück = ca. 14300 Linsen vom Durchmesser 6 mm und Dicke 1,5 mm).

c) Verpackungen.

Saccharinpulver:

1. in zylindrischen, doppelwandigen Holzfässern von 100 kg Inhalt entsprechend. Vol. von 150—160 L.; von 50 kg Inhalt entsprechend. Vol. von 75—60 L., welche im Innern mit Karton ausgekleidet sind.
2. In viereckigen Kisten à 100 kg Inhalt, in welchen 20 Papiersäcke à 5 kg eingelegt sind. Die Pakete sind aus geleimtem, braunem Papier, mit dünner, weisser, eingeklebter Pergamenteinlage versehen. Um diesen Sack herum wird wasserdichtes, braunes Pergamentpapier gelegt und das Ganze mit einer Schnur

und Bleiplombe verschlossen. Die Holzkiste wird mit Wellkarton ausgekleidet. Für Uebersee erhalten die Kisten im Innern eine Zinkblechhülle.

Kristallose. (Sacch. natrium).

3. Kristalle, welche vor Trockenheit zu schützen sind, werden in viereckige Blechbüchsen mit Pergamenteinlage verpackt. Der Deckel wird mit Streifband verschlossen. Inhalt: 5 kg. Kantenlänge der viereckigen Blechbüchse = 17,5 cm oder in Leinwandsäcken mit 5 kg Inhalt mit Blombe. Ferner in Briefpackungen, $1^1/_4$ gr Kristallose enthaltend, löslich in 500 ccm heissem Wasser, wovon 1 Teelöffel dem Süsswert von 3 Stück Würfelzucker entspricht.

Tabletten à 0,5 gr in Kartonschachteln à 250 gr Inhalt (540 T.) (L. = 16; Br. = 11; H. = 1,8 cm) mit Streifband verschlossen, in Pergamentpapier eingehüllt, mit Aufschrift und Gehaltsangabe. Tablettendurchmesser 10 mm. H = 3 mm. 400 Kartonschachteln (schmale Form bevorzugt) werden je in eine Holzkiste verpackt = 100 kg Tabletten.

Linsen: (Sacch.-bikarb.)

Die Linsen werden entweder in Gläsern mit Nickeldeckel oder dann in kleinen Kartonschächtelchen verpackt. Auf 1 kg Linsen (glatte Form) kommen ca. 13000—14000 Stück von 0,07 bis 0,08 gr.

Die kleinen Schächtelchen (L. = 35; Br. = 23; H. = 12 mm enthalten ca. 100 Linsen vom Gewicht 7—8 gr. (Schweiz. Monopolschachtel: 65 St. = ca. 500 gr Zucker. (Praktischste Anwendungsform für Haushaltungsgebrauch.) Linsendurchmesser = 6 mm, H. = 1,0 mm.

Saxin-Linsen: aus trockenem Sacch.-natriumsalz.

Kleine Linsen vom Durchmesser 4 mm H. = 0,5 mm und einem Gewicht von 0,021 gr Süssigkeit angeblich ca. 600fach, lösen sich leicht in kaltem Wasser ohne Entwicklung von Kohlensäuregas. (In England früher als Saxin-tabl. im Gebrauch), sind in kleinen Glasröhrchen verpackt, da sie in offener Verpackung leicht beschädigt werden und alsdann abbröckeln.

Der Verkaufspreis pro Kilo Linsen schwankte zwischen 6—8 Fr. 1915: 8,5 Fr.) in der Schweiz. (Reine Arbeitskosten pro kg = ca.

4—5 Fr.) Die grösseren Tabletten kamen je nach Saccharingehalt pro kg auf 9,5—17,5 Fr. zu stehen (180—350×).

(Die Linsenmischungen [Tabletten] sind stets auf Gehalt prüfen zu lassen.)

Saccharinlösungen:

Unter dem Namen Sweetol wurden gehaltsarme Saccharinnatriumlösungen (Mutterlauge von Kristallen) in den Handel gebracht mit verschiedenem Konzentrationsgrad, der aber vor Ankauf im Muster genau fachmännisch geprüft werden sollte.

Auf ähnlicher Basis waren auch Lösungen von Tabletten in Wasser anzutreffen, deren Gehalt genau zu deklarieren ist. (Chem. Prüfung auf Verfälschungen unerlässlich.)

Cachierte Saccharine:

Sind meistens bitterschmeckende Saccharinderivate, welche sich auf einfache Methode in den Süßstoff umwandeln lassen. Bekannt sind:

1. Amerol, ein Orthosulfamidobenzoesäureester.
2. Orthosäure, als Orthosulfamidobenzoesaures Natrium oder die freie Säure als solche (deklariert als Metallputzpulver oder dann in konz. Schwefelsäure gelöst). (Umwandlung später beschrieben).

d) Verfälschtes Saccharin.

Saccharinraffinade, gemischt mit Parasäure, Gips, Ammonsulfat, Soda, Kreidemehl, Milchzucker, Bikarbonat, Mannit, Mehl, Parasäurenatron, Schwerspath, Stärkemehl usw.

Kristallsaccharin mit Kristallsoda, Kandiszucker, Kristallsaccharin-magnesium.

Tabletten:

Ammonkarbonat, Ammonbikarbonat, Kreidemehl, Soda, Parasaccharinnatron usw.

Obgenannte Verfälschungsmöglichkeiten haben leider mitveranlasst, dass Saccharin hin und wieder in Konsumentenkreisen grösstes Misstrauen entgegengebracht wurde. Es bleibt daher den einzelnen Staaten, die noch keine genauere Kontrolle des Saccharins besitzen überlassen, auch in diesem Gebiete Remedur zu schaffen, damit die oft gerechtfertigten Klagen, welche das Produkt als solches misskreditieren, verstummen.

11. Physiologisches.

Kurz nach der Entdeckung des Saccharins haben sich zahlreiche Physiologen mit dem Studium des seltenen Körpers befasst. Insbesondere sorgfältig geprüft wurde seine Einwirkung auf den pflanzlichen und tierischen Organismus. Doch scheint dem Schreiber dies, dass es zur damaligen Zeit kaum möglich war, die Untersuchungen einwandfrei durchführen zu können, da den Untersuchern nur ein unreines, stark parasäurehaltiges Produkt zur Verfügung stand, während heute ein absolut reines Saccharin erhältlich ist. Im Grossen und Ganzen ist jedoch zu erkennen, dass die Wirkungsweise dieses Körpers auf den Organismus nicht wesentlich sich geändert hat. Es wäre allerdings von Seiten der regelmässigen Konsumenten sehr zu begrüssen, wenn insbesondere über seine Einwirkung auf den Magensaft, in der Blutbahn, auf die Leber, Niere usw. nähere, weitere Aufschlüsse zu erhalten wären, denn gegenüber dem Protoplasma von höheren Pflanzen soll in neuerer Zeit (1915) eine gewisse Toxizität beobachtet worden sein.

Saccharin ist seiner chemischen Natur nach eine schwache Säure, welche auf Lackmuspapier demnach in wässeriger Lösung schwach sauer einwirkt, d. h. blaues Lackmuspapier schwach rötet. Das Natriumsalz hingegen reagiert neutral. Auf Congopapier erhält man graue Färbung durch Saccharinlösung.

Als Säure wirkt der Süßstoff antiseptisch uud antifermentativ. Die antiseptische Kraft ist ca. fünfmal geringer als diejenige der Salicylsäure. Dies hat zur Folge, je nach der Konzentration, welche in Anwendung gelangt, eine Verlangsamung oder Verhinderung von Gährungsprozessen zu erwirken. Es soll diese hemmende Eigenschaft auf der Anwesenheit der Imidgruppe beruhen, da dieselbe beim Natriumsalz nicht eintritt, doch kann ebensogut angenommen werden, dass dieselbe infolge der chemischen Zusammensetzung als Abkömmling der Benzoesäure an und für sich schon eintreten kann. Stärke-, Rohrzucker- und Fleischlösungen, welche mit Nährsalzen versetzt waren, zeigten bei Anwesenheit bestimmter Mengen Süßstoffe erst nach 3—5 Tagen die Zersetzungserscheinungen, die ohne den Zusatz schon nach 12 bis 14 Stunden auftraten. Während eine Zuckerlösung durch die Ein-

wirkung von Hefen sehr bald einer Zersetzung anheim fällt, ist ein Saccharinzusatz (5 % der angewandten Hefemenge) imstande die Triebkraft der Hefe erheblich herabzudrücken. Die Gährung, sowie Essigbildung des Weines kann ebenfalls unterdrückt werden, die alkalische Uringährung verlangsamt, desgleichen der Fäulnisprozess des Pankreasaufgusses und die Tätigkeit des Milchvermentes. (Vergleiche: Dr. Rob. Stutzer, das Fahlberg'sche Saccharin, Verlag Vieweg, Braunschweig). Stutzer fand, dass eine Fleischpeptonlösung, die bereits nach 12-stündigem Stehen sowohl trübe als auch übelriechend geworden war, und zahlreiche Bakterien enthielt, bei Zusatz von 0,2 % Saccharin erst nach acht Tagen sich trübte. Milch, welche bei einer Temperatur von 16° C. in 18 Stunden gerann, gerann bei Zusatz von 0,1 % erst nach 24 Stunden, bei Zusatz von 0,4 % erst nach 120 Stunden.

Die Peptonisierung des koagulierten Eiweisses wird nicht aufgehalten. Die Pepsinwirkung auf Fibrin erfolgt gleich schnell bei Anwesenheit und Abwesenheit von Saccharin.

Zahlreiche Versuche an Tieren und Menschen hatten Unschädlichkeit des Saccharins ergeben (gemäss älterer Literatur von 1890 bis 1902). Störungen auf die Herztätigkeit, die Atmungsorgane, der Nervenzentren und auf die Empfindungsorgane waren nicht nachzuweisen. Versuche an Meerschweinchen ergaben, dass das Saccharin zur Hauptsache im Urin wieder unverändert ausgeschieden wird. Hunden wurden bis zu 37 gr Süßstoff pro Woche ohne wesentliche Störungen verabreicht. Mäuse, Schweine, Kaninchen wurden mit praktisch unmöglichen Dosen längere Zeit gefüttert ohne angebliche Verminderung der Futterausnützung. Dass bei grösseren Dosen die Fresslust etwas abnahm ist begreilich, denn dadurch kann die Nahrungsaufnahme direkt widerlich gemacht werden.

Bei Menschen konstatierte man, dass Saccharin in den Urin und in die Faeces übergeht, nicht jedoch in Speichel oder Milch. Man hat Versuchspersonen 100 gr Süßstoff pro Tag einverleibt, ohne eine Alterierung der Organe äusserlich zu beobachten. Eine Person verbrauchte innerhalb neun Tagen 520 gr Kristallsaccharin, ohne dass wesentliche Nachteile nachgewiesen wurden. Dass jahrelang fortgesetzter Genuss direkt schädlich wirkt ist kaum

anzunehmen, allerdings kann, wie wir später sehen werden, die effektive Ausnützung der Nahrung etwas beinträchtigt werden.

Bei der physiologischen Beurteilung des Süßstoffs muss man sich vergegenwärtigen, ob man es mit der reinen Säure, dem reinen Natriumsalz oder einer Bikarbonatmischung zu tun hat, da je nach der Anwendungsform das Resultat verschieden ausfallen kann. Während z. B. die Auflösung des Eiweisses durch den natürlichen Darmsaft durch Saccharinnatrium nicht beeinflusst wird, kann freies Saccharin störend wirken, weil es Trypsin ausfällen kann, was bei neutralem Saccharin nicht eintritt. Wie sich ferner feststellen liess, erhöht der Genuss reinen Saccharins die Gesamtazidität des Magensaftes, welcher zufolge gesteigerter Sekretion dünnflüssiger wird. Bei Ulcus ventriculi und bei Ulcus am Pylorus empfiehlt es sich daher, Saccharin nicht zu verwenden.

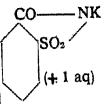
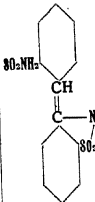
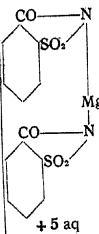
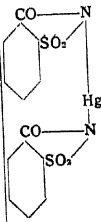
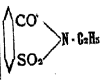
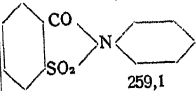
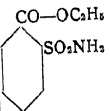
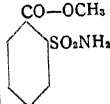
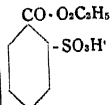
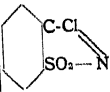
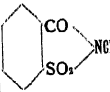
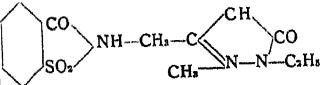
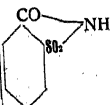
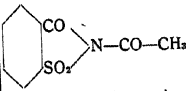
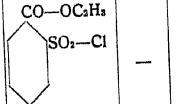
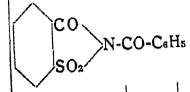
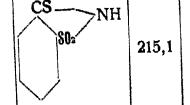
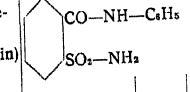
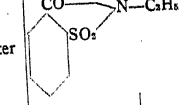
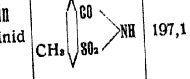
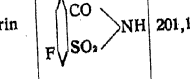
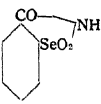
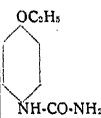
Da Saccharin nur als ein Gewürz aufzufassen ist, welches keinen eigentlichen Nährstoff besitzt, kann es zweckmässigerweise nur in Mischung mit anderen Nährpräparaten oder dann nur als reines Versüssungsmittel zur Anwendung gelangen. Als Letzteres wird es insbesondere vom Arzte den Zuckerkranken oder Diabetikern verordnet. Mancher Diabetiker hat Jahre und Jahrzehnte lang zur Versüssung der Speisen an Stelle von Zucker Saccharintabletten benutzt, ohne dass ein einziger Fall von Vergiftung oder von durch Saccharingenuss bedingter Gesundheitsschädigung beobachtet worden wäre. Schädliche Nebenwirkungen blieben ebenfalls bei mässigen Dosen aus, ebenso Nachwirkungen, von akuten Vergiftungserscheinungen gar nicht zu reden. (Bei 5 gr Tagesdosis.) In den letzten Jahren wird der Süßstoff in der Säuglingspflege und bei Kindern mit Verdauungsstörungen häufig angewandt. Auch von Seiten der Kinderärzte haben wir keine Nachricht von Gesundheitsschädigungen. Einige Aerzte wissen allerdings von unangenehmen Nebenwirkungen zu berichten, die hauptsächlich nervöser Natur sein dürften. Der zu lang andauernde, süsse Geschmack im Munde, der nach Genuss von Zucker nicht beobachtet wird, wirkt lästig, ja unter Umständen ekelerregend, sodass die Patienten gelegentlich an Aufstossen und Magenbeschwerden leiden, und über Appetitmangel klagen, dies um so mehr, je schwächer an sich deren Organismus schon ist. Diese

Erscheinungen lassen sich jedoch meistens auf unrichtige Dosierungen des Mittels zurückführen; eine zu grosse Menge Saccharin in Speise und Getränk wirkt direkt lästig und bedingt leicht einen Widerwillen gegen das Mittel. Viele Beobachter haben die Unschädlichkeit von Saccharin bei dauernden Versuchen nachweisen können. 25—50fache Tagesdosen wurden ohne Nachteil genommen.

Nehmen wir an, dass ein erwachsener, gesunder Mensch täglich durchschnittlich ca. 60 gr (=9—10 Stück Würfelzucker à je 6 gr in Speisen oder Getränken) Rohrzucker konsumiert, so entspricht dies ungefähr 0,1 gr Reinsaccharin oder 0,5 gr einer Bikarbonatsaccharinmischung 110fach = ca. 7 Linsentabletten, von welchen jede geschmacklich ca. 1 1/3 Würfelzucker ersetzt. Die einzelne Mahlzeitendosis = ca. 3 Würfelzucker käme alsdann etwa 0,03 gr Saccharin gleich, gemischt mit etwa 0,12 reinstem Natriumbikarbonat. Würden wir die Menge von 0,1 gr Raffinadesaccharin maximal als normale Tagesdosis belassen, so ist kaum anzunehmen, dass dieselbe im Gemisch mit andern, zu gleicher Zeit eingenommenen Nahrungsmitteln, insbesondere, wenn diese Mengen partiell zur Anwendung gelangen, die Magen-Darmtätigkeit ungünstig beeinflussen können. Statt der Bikarbonatsaccharinmischung kann man sich aber ebensogut auch des getrockneten, leicht in Wasser löslichen Natriumsalzes des Saccharins bedienen, vielleicht in einem Gemisch mit Polysacchariden, welch letztere den Nährwert repräsentieren (z. B. leicht lösl. Dextrin) oder als eine fertige Gebrauchslösung mit bekanntem Verdünnungsgrad. Für das trockene, wasserfreie Saccharinnatriumpulver, das ca. 500fach süss ist, würde sich die Tagesdosis auf ca. 0,12 gr berechnen. Dieses Natriumsalz hätte noch den Vorteil grösserer Reinheit, hauptsächlich dann, wenn man dasselbe in Kristallen bezieht, die von Wallnussgrösse hinunter bis Erbsengrösse im Handel anzutreffen sind (100 gr Kristallsaccharin lösen sich bei ca. 20° in 115 bis 120 cc H_2O). Will man nun endlich noch neben der Süssigkeit eine Viskosität der Lösung erzielen, die mit Saccharin allein nicht zu erreichen ist, da demselben, wie man dies nennt, der „Körper" fehlt, dann wäre etwa folgende Mischung, die praktisch ausprobiert wurde, empfehlenswert. (Diabetiker ausgeschlossen.) Man mischt in 1000 gr Rohrzuckermehl 10 gr einer 110fach süssen Saccharin-

bikarbonatmischung ein und erhält somit einen Zuckerersatz, der 2 kg Rohrzucker entspricht, und von dem bis jetzt bei der praktischen Anwendung keine schädigenden Einflüsse auf den menschlichen Gesamtorganismus bekannt geworden sind. Diese Mischung könnte dann auch in der Küche zu Backwerk und zur Bereitung von Marmeladen und Syrupen verwendet werden, wobei berücksichtigt werden muss, dass die Saccharinlösung nicht mitverkocht, sondern nachträglich kalt zugesetzt wird.

Zum Schlusse unserer Orientierung wollen wir kurz die Vorgänge betrachten, die durch den Genuss von Saccharin oder dessen Natriumsalz, mutmasslicherweise im Organismus vor sich gehen. Hierbei müssen wir uns erinnern, dass diesem Süßstoff die Eigenschaften einer schwachen Säure zukommen. In Betracht fallen daher nach Einnahme desselben in erster Linie Reizungen der Schleimhäute. Lassen wir das Saccharin in der Form des neutralen Natriumsalzes oder im Gemisch mit Bikarbonat auf den alkalischen Mundspeichel einwirken, so wird dasselbe voraussichtlich unverändert in den Magen hinuntergespült. Dort angelangt, wird es durch die im Magensaft enthaltene 0,2 bis 0,5 %ige Salzsäure neben der Bildung von Natriumchlorid in Freiheit gesetzt, wobei bei grösseren eingenommenen Mengen (3—5 gr) Hyperazidität des Magensaftes eintritt, oder aber es wirkt das ausgeschiedene Saccharin als „körperfremde Säure“, reizt die Magenschleimheit und ruft Erscheinungen hervor, die mit Unbehagen, Appetitlosigkeit, Brechreiz oder Durchfall verbunden sind, und dies umsomehr, je anormaler die Verdauung an und für sich schon bei gewissen Individuen mit geschwächter Konstitution vor sich geht. Bei täglichen Dosen von 0,5—2,0 gr liess sich nachweisen, dass Saccharin direkt die Peristaltik befördert und somit als Purgativum oder Laxans wirkt, woraus sich die Reduktion des Fettansatzes bei Fettleibigen erklären lässt. Vom Magen aus gelangt dann die freie Säure in den Darm, wo infolge der Alkalidität des Darmsaftes das lösliche Alkalisalz wieder zurückgebildet und alsdann im Dünndarm resorbiert wird, um nun direkt in den Blutkreislauf zu gelangen. Aus dem Blute scheidet sich (nach Angaben 80—88 %) dasselbe nach stattgehabter Ansäuerung in den Nieren teilweise wieder aus, wird durch die

saure Harnflüssigkeit selbst oder deren Salze in Lösung gehalten, verlässt somit nach kürzerer Zeit den Körper. Andernteils wird es durch die bikarbonatalkalische Reaktion des Blutes unter Mitwirkung der oxydierenden Wirkung des Oxyhämoglobins zu Körpern umgebildet, welche sich in Spuren als phenolartige Substanzen dokumentierten (Oxydationsversuch mit $^1/_2$ $^0/_0$iger bikarbonatalkalischer H_2O_2-Lösung bei 37 °). Diese Spuren werden in vivo voraussichtlich durch die, im Körper sich bildende Schwefelsäure entgiftet, indem ungiftige Sulfosäuren entstehen, die den Körper im Harne verlassen, worüber durch weitere Versuche die nötige Klarheit geschafft werden sollte.

Um die Wirkung des Saccharins genauer zu beurteilen, muss man sich vergegenwärtigen, dass man es durch rationelle Dosierung in der Hand hat, bei schwächlichen und kränklichen Individuen etwaige auftretende Reizungen fernzuhalten, schon vorhandene abnorme Erscheinungen (Gährungsprozesse im Darm) in normale Bahnen zu lenken oder in diesem Sinne direkt prophylaktisch zu wirken. Die früher erwähnten Tagesdosen müssen dann allerdings überschritten und von fachkundiger Hand überwacht werden. Als Geschmackskorrigens allein genügen für die Mehrzahl gesunder und erwachsener Konsumenten die früher erwähnten Tagesquanten vollauf, sodass sicher anzunehmen ist, dass dieselben bei ausreichender, gleichzeitig eingenommener, nahrhafter Kost den Zweck versehen, den man von ihnen, bei dem z. Z. herrschenden Mangel an Naturzucker, erwartet. Die Einschränkung des Saccharingenusses käme daher für einen Staat aus hygienischen Gründen nur in Frage, wenn eine direkte Gesundheitsschädigung einwandfrei nachgewiesen wäre. In maximalen Gaben sind jedoch bekanntlich die meisten Gewürze und Genussmittel gesundheitsschädlich, so z. B. Alkohol, Kaffee, Thee, Tabak, Zimmt etc. Bei den minimalen Mengen, die es braucht, um den süssen Geschmack hervorzurufen, kann heute, was Saccharin anbetrifft, angenommen werden, dass eine erheblich organismusschädigende Wirkung nicht in Frage kommt, sofern der Staat darüber wacht, dass Reinheit und Gehalt der Saccharinmischungen garantiert sind.

12. Tabellarische Zusammenstellungen
(Konstanten, Patente, Literaturquellen etc.)

Name	Konstitut. Formeln	Mol. Gew.	Sm. P. (°C)	Kristallform oder Aggregat	Geschmack	Literatur
Toluol od. Methylbenzol (C_7H_8)	CH_3	92,1	Sde. P. 110—111 tech. 109-111	(flüssig) (lichtbrechend)	aromat. riechend, giftig	D. R. P. 35211. Organ. Chemiebücher. Beilstein II. 24; II. 17. Richter Lex. (III.) S. 539.
o-Toluolsulfochlorid ($C_7H_7O_2ClS$)	CH_3, SO_2Cl, o	190,51	Sde. P. = 126-128 10 m/m d^{17} = 1,24443	ölig	stechend riechend	Richter Lex. III. S. 752. A. 169, 29; A. 172, 236. B. 38,732; C. 1901 [2] 961. D. R. P. 35211. C. 1903 [2] 79. D. R. P. 142116. C. 1905 [1] 876. D. R. P. 95338. D. R. P. 98030. Beilstein II.131; 75. D.R.P.137935.
p-Toluolsulfochlorid ($C_7H_7O_2ClS$)	CH_3, p, SO_2Cl	190,51	Sm.P. = 69° C. Sde. P. = 145-146 15. Sde.P. $_0$ = 80°	fest (rhomb.)	stechend riechend	Ber. 12. 1849. Ber. 33, 3208. Ber. 15. 1118; J. pr. [2] 49. 382. Ber. 19. 1835; C. 1898 [1] 542. Ber. 25. 2259; R. 18,436. Beilstein II.132; 76. D.R.P.35211.
o-Toluolsulfamid ($C_7H_9NO_2S$)	CH_3, SO_2NH_2, o	171,1	roh: 126-142 tech. rein 150-152 chem. rein 153-154	Oktaeder od. tetrag. Kristalle	geschmacklos	Beilstein II. S. 131; Ber. 12. 1853; 469. Richter Lex. III. S. 762; Ber. 21, 244. Z. 1870. 377. Ber. 22. 1603. Ber. 18. 2172. A. 169, 29. J. 1879, 756. D. R. P. 133919. Ber. 38, 733. C. 1902 [2] 834. C. 1905 [1] 876. D. R. P. 154655. D. R. P. 76881. D. R. P. 133919. D. R. P. 77435. D. R. P. 35211. E. P. 22726 (1894).
p-Toluolsulfonamid ($C_7H_9NO_2S$)	CH_3, p, SO_2NH_2	171,1	137	Blättchen	geschmacklos	B. 7. 1167. Ber. 12. 1348, 1853. Z. 1870. 323. C. 1902 [2] 788. Am. 28. 94. Beilstein II. 132/E. B. 76.
m-Toluolsulfonamid ($C_7H_9NO_2S$)	CH_3, m, SO_2NH_2	171,1	107—108	monoklin. Nadeln farrenartig	geschmacklos	

Name	Konstitut. Formeln	Mol. Gew.	Sm. P. (°C)	Kristallform oder Aggregat	Geschmack	Literatur
Saccharin (Benzoesäuresulfinid) ($C_7H_5O_3NS$)	CO——NH SO_2 o	183,1	223—224 corrig. =227—228	monoklin. sechseckige Blättchen (speerförmige Anordnung)	süss (550 ×)	Beilstein II. 1296/E. B. 799. Ber. 12, 470. A. 8. 180, 224. **Ber. 20. 1597.** A. 9. 405. D. R. P. 122267. Ber. 21. 3396. D. R. P. 85491. **Ber. 21. 244.** A. 11. 404. F. P. 323916. (1902). Ber. 22. 662 (1889). Ber. 34. 3159. A. 21. 461. D. R. P. 87287. D. R. P. 35211. A. Bd. 286, 388. Blt. [3] 25322. D. R. P. 64624. C. 1898 [1] 540. Chem. Ztg 1912, Nr. 87. D.R.P. 220171. C. 1908 [1] 1389. Schweiz. Chem. Ztg. 1917 Nr. 5 u. 8. Am. J. 1, 428. **D. R. P. 113720,** 103298, 103943, 103299. Chem. Zentralbl. 1896/II. 192. „ „ 1892/I. 576. Z. f. angew. Ch. 1896. 486. Ber. 26. 2286, 2299, 2634. Pharm. Zentr. halle 35. 105; 36. 219; [37. 279. Am. 286, 388 (1895). Ber. 28. 379 (1895). Ber. 29. 329 (1896).
p-Sulfaminobenzoesäure ($C_7H_7O_4NS$) (Parasaccharin)	COOH p SO_2NH_2	201,1	282—288 (unter Zersetzung)	flache Prismen (kugelige Aggregate)	~~bitter~~ geschmacklos	Beilstein II. 1300/E. Bd. 804. A. 178,299. Am. 18, 160, 349. Ber. 34. 3162. Am. 4. 164. D. R. P. 64624. Am. 7. 145. D. R. P. 101682. Am. 8. 182. J. pr. [2] 51. 439.
o-Sulfaminbenzoesäure ($C_7H_7O_4NS$) (Orthosäure) (cachiertes Saccharin)	COOH SO_2NH_2 o	201,1	153—155 (152)	feine rhomb. Nadeln od. Prismen { mit $1^1/_2$ aq (Blättchen ohne Kristall-aq)	~~bitter~~ geschmacklos	Richter Lex. III. S. 755; Am. 8. 176, 335 D. R. P. 113720. Ber. 21. 242. Ber. 22, 754. D. R. P. 220171.
o-Sulfobenzoesäure	COOH SO_3H o (+ 3 aq)	202,1	141 (wasserfrei) wasserhaltig 69°	trimetr. Kristalle	bitter	D. R. P. 35717. Ber. 22. 754. D. R. P. 35211. Ber. 22. 499, 662. Ber. 26, 2289. Ber. 12. 473. 1349. Ber. 21. 242 (1888).
m-Sulfamidobenzoesäure	COOH m SO_2NH_2	201,1	233	kl. Tafeln	geschmacklos	
Saccharinnatrium (Kristallsaccharin) (Kristallose)	CO——NNa SO_2 o (+ 2 aq)	241,15	260 + unter Zersetzung	rhomb. Tafeln oder Säulen	süss (440—450 ×)	Ber. 12. 471; Ber. 20. 1596.
Saccharinammon (Sucramin) (nicht im Handel)	CO——N-NH_4 SO_2	200,1	226—228	—	süss (ca. 600-700 fach) ?	Franz. P. 292203, Engl. P. 4455/1902. Blt. [3] 25. 324. Chem. Ztg. 1901. Rep. 240

Name	Konstitut. Formeln	Mol. Gew.	Sm. P. (°C)	Kristallform oder Aggregat	Geschmack	Literatur
Saccharinkalium	CO—NK, C_6H_4, SO_2 (+ 1 aq)	239,25	—	prismat. Kristalle	süss	Ber. 12. 471. Am. 8. 224.
Oxydationsbitterstoff	SO_2NH_2, C_6H_4, CH=C—NH, C_6H_4, SO_2	—	—	—	bitter	
Saccharinmagnesium	CO—N, C_6H_4, SO_2, Mg, CO—N, C_6H_4, SO_2 + 5 aq	478,56	—	Nadeln schmale Tafeln	süss	Ber. 12. 471. Ber. 12. 325.
Quecksilbersalz	CO—N, C_6H_4, SO_2, Hg, CO—N, C_6H_4, SO_2	—	—	Blättchen	—	Blt. [3] 25. 323. Boll. Chim. Pharm. 46, 645.
n-Aethylsaccharin	C_6H_4 CO SO₂ >N·C_2H_5	211,1	—	—	geschmacklos	Am. 9. 406.

Name	Konstitut. Formeln	Mol. Gew.	Sm. P. (° C)	Kristallform oder Aggregat	Geschmack	Literatur
n-Phenylsaccharin	$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N-C_6H_5$	259,1	—	—	geschmacklos	Ber. 31. 1658.
o-Sulfaminbenzoesäureaethylester (cachiertes Sacch.)	$C_6H_4<^{CO-OC_2H_5}_{SO_2NH_2}$	—	83	—	geschmacklos	Ber. 20. 1601. D. R. P. 96125. D. R. P. 103298. Ber. 20. 1603. D. R. P. 101483.
o-Sulfaminbenzoesäuremethylester (Amerol) (cachiertes Sacch.)	$C_6H_4<^{CO-OCH_3}_{SO_2NH_2}$	—	124—126	—	geschmacklos	Rec. d. trav. chim. des Pays Bas R 18; 365. Ber. 26. 2286. Ber. 20. 1603. E. P. 1164 (1897). A. P. 604503 (1897).
o-Sulfobenzoesäureäthylester	$C_6H_4<^{CO \cdot O_2C_2H_5}_{SO_3H'}$	—	—	—	—	Am. I. 11. 342. D. R. P. 96125. E. P. 5235 (1895).
Pseudosaccharinchlorid	$C_6H_4<^{C-Cl}_{SO_2}>N$	—	149	—	—	
Saccharinchlorid	$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NCl$	—	—	—	geschmacklos	P. Ch. Soc. 21, 284.
Saccharin-Antipyrin	$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH-CH_3-C(=CH-CO)(CH_3)=N-N-C_6H_5$	—	145—150	—	geschmacklos	D. R. P. 131741.
Saccharin-Chinin	$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH-C_{20}H_{24}O_2N_2$	—	194-195	Nadeln oder rhomb. Formen	zuerst süss, dann bitter	Cohn. Geschmackstoffe S. 792. D. R. P. 35933. Bl. [3] 25, 606.

Name	Konstitut. Formeln	Mol. Gew.	Sm. P. (°C)	Kristallform oder aggregat	Geschmack	Literatur
Acetylsaccharin	$C_6H_4<(CO)(SO_2)>N—CO—CH_3$		193	—	—	Ber. 29. 1050.
o-Sulfobenzoesäure-äthylesterchlorid	$C_6H_4(CO—OC_2H_5)(SO_2—Cl)$	—	—	flüssig bei —15°	—	D. R. P. 103298. F. P. 247894. A. P. 564784.
Benzoylsaccharin	$C_6H_4<(CO)(SO_2)>N\text{-}CO\text{-}C_6H_5$		165	Nadeln	—	Ber. 30. 1267.
Thiosaccharin	$C_6H_4<(CS)(SO_2)>NH$	215,1	180	prismat. Nadeln (gelb)	bitter	Chem. Zentralblatt 1915. Bd. II. S. 696.
o-Sulfaminbenzoe-säureanilid (cachiertes Saccharin)	$C_6H_4(CO—NH—C_6H_5)(SO_2—NH_2)$		189	—	bitter	Am. I. 11. 346.
Saccharinäthylester	$C_6H_4<(CO)(SO_2)>N—C_2H_5$		—	—	süsslich	Archiv für Anatomie und Physiologie 1905, 255.
p-Methylsaccharin oder p-Tolylsulfinid (Sugarine)	$CH_3C_6H_3<(CO)(SO_2)>NH$	197,1	—	—	200 × süss	D. R. P. 48583, 45583. Ber. 13. 1947. Ber. 25. 1737. Am. 13, 256.
p-Fluorsaccharin	$FC_6H_3<(CO)(SO_2)>NH$	201,1	—	—	süss	Am. 13. 218, 226. Am. 9. 400.

Name	Konstitut. Formeln	Mol. Gew.	Sm. P. (° C)	Kristallform oder Aggregat	Geschmack	Literatur
p-Chlorsaccharin	Cl, CO, SO_2, NH	217,55	—	—	bitter	Am. 13. 220, 229. Cohn: Geschmackstoffe S. 712
p-Bromsaccharin	Br, CO, SO_2, NH	262,06	—	—	bitter	A. 286, 381. Am. 13. 230. „ 8. 229, 231.
p-Jodsaccharin	J, CO, SO_2, NH	308,95	—	—	bitter	Am. 13. 222, 231.
m-Nitrosaccharin	NO_2, CO, SO_2, NH	228,1	—	—	bitter, nachher süsslich	Am. 50. 201. R. 25. 50.
p-Nitrosaccharin	NO_2, Co, SO_2, NH	228,1	—	—	bitter	Am. 8. 167. „ 23. 238. „ 50. 20. „ 1. 170.
p-Aminosaccharin	NH_2, CO, SO_2, NH	198,1	—	—	süss	A. 11. 185. Am. 8.
p-Sulfamino-saccharin	NH_2-SO_2, CO, SO_2, NH	262,1	—	—	süss	Ber. 20. 1603. Ber. 21. 242. Am. 2. 181.
Methylsaccharin	CO—N-CH_3, SO_2	199,1	—	—	geschmacklos	Am. 9. 406. Ber. 20. 1598. „ 29. 1051. C. 1897/1. 236.
Di-Saccharin	NH, OC, O_2S, CO, SO_2, NH		295—300	—	geschmacklos	Schweiz. Chemikerzeitung Nr. 5 (1917). C. 1918. I. 60.

Name	Konstitut. Formeln	Mol. Gew.	Sm. P. (° C)	Kristallform oder Aggregat	Geschmack	Literatur
Selensaccharin	CO—NH, SeO_2	—	—	—	geschmacklos	
Dulcin oder Sucrol	OC_2H_5, $NH\cdot CO\cdot NH_2$	180,0	173—174 (165—167)	—	süss (200 × ca.)	I. f. pr. Ch. N. F. 30. 97. D. R. P. 63485, 77420, 76596, 79718. Ph. C. H. 34.280. H. Röttger, Nahrungsmittelchem. oder Cohn: Organ. Geschmackstoffe.

Analytisches.

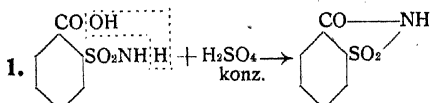
Journ. of Biolog. Chemistry 8, 227. — Rep. f. analyt. Chemie 1887. VII. 437. — Zeitschrift f. analyt. Chemie 1908, 2. und 3. Heft, S. 174. — Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsmittel 1910, Bd. 20, S. 175, 3, 11; dito 1911, Bd. 21, S. 119; dito 1910, Bd. 20, S. 489. — H. Röttger, Nahrungsmittelchemie, S. 435 (1907). — Vannino, Präparative Chemie, Bd. I, S. 85 und 321. — Schweiz. Gesetzsammlung, B.-R.-B., 6. Juli 1917, S. 501 sowie B. und V. (1914) 207, 216. — Ber. 11. 1187; Ber. 20. 1599; Ber. 22. 1185; Ph. C. H. 35, 105; Ph. C. H. 36, 219; Ph. C. H. 49, 1096. — Pharm. Post. 34, 234; Pharm. Post. 39, 212. — Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsmittel 1893, 839; dito 1903, 861. — Chem. Ztg. 23, 267; (1912) 829; (1912) 841; Chem. Ztg. Rep. (1911) 145. — Cohn, Geschmackstoffe, S. 806 bis 810.

Physiologisches.

R. Stutzer: Das Saccharin, 1890. — Virchow's Archiv 120, 325; 105, 46; 110, 613. — Fahlberg & List: Das Saccharin, 1893, S. 32—50. — Schmidt's Jahrbücher der gesamten Medizin, Bd. 274, 247; 228, 134; 226, 124; 262, 48; 267, 130; 213, 128. — Cohn, Geschmackstoffe, S. 810. — Schweiz. Chem. Ztg., 1917, Nr. 5, S. 67 (Beyer) und dito 1918, Nr. 2, S. 31.

13. Diverse Saccharindarstellungsmethoden

(nach D. R. P. 69073, 80713, 124,407, 76881, 77435, 98030, Ber. 38,730; Ber. 32,1140).

1. CO OH, SO_2NH H + H_2SO_4 konz. ⟶ CO—NH, SO_2

o-Sulfamidobenzoesäure ⟶ Saccharin

2. COONa, SO_2NH_2 + H_2SO_4 ⟶ 2 CO—NH, SO_2 + Na_2SO

ortho-sulfaminbenzoesaures Natrium

3. o-Toluolsulfonamid (CH_3, SO_2NH_2) + {conz. NaOH + $KMnO_4$} → o-Sulfamidobenzoesaures Kalium ($COOK$, SO_2NH_2)

Ber. 21. 243 (Fahlberg).

4. ($COO{:}H$, SO_2NH_2) + $C_2H_5{:}OH$ → ($COOC_2H_5$, SO_2NH_2) + H_2O

o-Sulfamidobenzoesäureaethylester.

Ber. 20, 1601 (Fahlberg).

5. ($COO{:}Na$, SO_2NH_2) + $CH_3{:}OH$ → ($COOCH_3$, SO_2NH_2) + $NaOH$

Orthosäure-methylester.

Ber. 26. 2286 (Jesurin)

6. Pseudosaccharinchlorid (C—Cl, SO_2—N) + $HO{:}H$ → (CO—NH, SO_2) + HCl

Ber. 26; 2294.
„ 29; 2295.

7. o-Aminobenzol-sulfonsäure (NH_2, SO_2OH) → (CN, SO_2OH) → (CN, SO_2NH_2) → (CO—NH, SO_2)

A. 286, 385 (Kreis).
Am. 35, 339.

8. Anthranilsäure (NH_2, $COOH$) → o-Benzoesulfinsäure. (SO_2H, $COOH$) + NH_2OH (Hydroxylamin) → (SO_2—NH—CO)

Ber. 32, 1144 (Gattermann).

9. Thiosalicylsäure aus Anthranilsäure (SH, $COOH$) → Benzoesulfinsäure (SO_2H, $COOH$) → (SO_2—NH—CO)

Ber. 32, 1149.

10. Anthranilsäure (NH_2, COOH) → Xanthogenester (S—CS—O—C_2H_5, COOH) → Saccharin (SO_2—NH—CO)

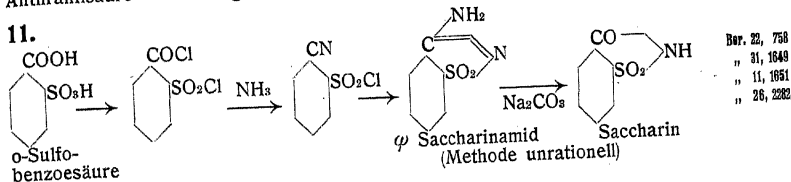
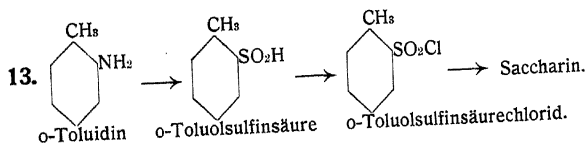
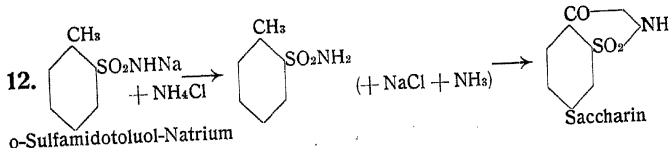
D. R. P. 69073 und Journal f. prakt. Ch. N. F. 41, 186.

11. o-Sulfobenzoesäure (COOH, SO_3H) → (COCl, SO_2Cl) —NH_3→ (CN, SO_2Cl) → φ Saccharinamid (C(NH_2)=N, SO_2) —Na_2CO_3→ Saccharin (CO—NH—SO_2)

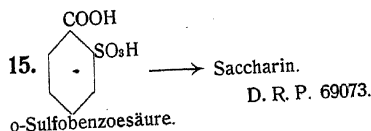
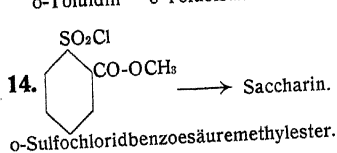
(Methode unrationell)

Ber. 22, 758
„ 31, 1649
„ 11, 1651
„ 26, 2282

12. o-Sulfamidotoluol-Natrium (CH_3, SO_2NHNa) + NH_4Cl → (CH_3, SO_2NH_2) (+ NaCl + NH_3) → Saccharin (CO—NH—SO_2)

13. o-Toluidin (CH_3, NH_2) → o-Toluolsulfinsäure (CH_3, SO_2H) → o-Toluolsulfinsäurechlorid. (CH_3, SO_2Cl) → Saccharin.

Ber. **32**, **1136.**
D. R. P. 95830.
D. R. P. 124407.
D. R. P. 122567.

14. o-Sulfochloridbenzoesäuremethylester. (SO_2Cl, CO-OCH_3) → Saccharin.

15. o-Sulfobenzoesäure. (COOH, SO_3H) → Saccharin.

D. R. P. 69073.

14. Literaturauszüge, Patentauszüge, Ergänzungen.

Auszug aus dem Generalregister des Chemischen Zentralblattes von R. Arendt.

Inhalt:	Jahrgang:	Band:	Seite:
Derivate v. S.	1897	II	542
Sulfochloridreinigung	1898	I	331
Saccharin	1898	II	734
Toluolsulfochloride	1898	II	235
Verbindungen d. S.	1897	II	271
„ und Ester d. S.	1897	II	760
Meta-Toluolsulfonamidderivate	1897	I	871
Phenolkondens. prod. v. S.	1897	II	

15. Diverse Verfahrenauszüge, Fabrikation von Tabletten.

(Alle früheren Saccharinpatente sind erloschen.)

Umwandlung von Orthosäure (o-Sulfamidobenzoesäure) in Saccharin. Die Anhydrisierung gelingt sehr gut, wenn man die Orthosäure mit konz. Schwefelsäure oder schwach rauchender Schwefelsäure behandelt bei gelinder Erwärmung. Man trägt z. B. 40 kg der Orthosäure in 120 kg rauchende Schwefelsäure (20 % SO_3) bei einer Temperatur unter 40 Grad ein, worauf gänzliche Lösung eintritt. Nach 24 Stunden Stehenlassen giesst man das Gemisch auf ca. 300 kg Eis und 100 L. Wasser und saugt das gebildete Saccharin nach 12 Stunden ab. Ausbeute ca. 95 % der Theorie.

Auf einem Umwege erhält man Saccharin aus Orthosäure auf folgende Art: Man bildet aus meist nicht ganz reiner Säure den Aethyl = oder Methylester (Amerol), indem man die trockene Säure in möglichst absolutem Aethyl- oder Methylalkohol löst, Mineralsäure zusetzt und abdestilliert, z. B. 40 kg 98 %iger Alkohol und 10 kg Orthosäure werden mit 2 kg konz. Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Sodann giesst man das Reaktionsprodukt auf Eiswasser. Statt Aethylakohol kann man auch 100 kg 99 %igen Methylalkohol nehmen, in welchem man 50 kg Orthosäure bei Zugabe von 12 kg konz. Schwefelsäure in der Wärme auflöst und wie oben behandelt.

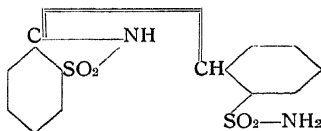
Umgekehrt kann man aus dem Ester (Amerol) Saccharin gewinnen, wenn man 10 kg Ester in 6 kg Natronlauge 33 %ig + 20 L. Wasser bei 60—65 Grad unter Rühren auflöst. Ist alles gelöst, dann erhitzt man weiter auf etwa 80—90 Grad und belässt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Die Lösung, welche über Nacht stehen gelassen wird, kann am folgenden Morgen durch Baumwollmoltonfilter in emaillierten Kessel filtriert werden. Nach Zusatz von noch etwas kaltem Wasser lässt man 6,5 kg verdünnte 50 %ige, möglichst reine Schwefelsäure in dünnem Strahl unter Rühren zulaufen. Es scheidet sich das Saccharin in lanzettförmigen Nadeln ab. Ausbeute ca. 82—83 %. Ein Teil dieses Niederschlages, der nach Filtrieren mit wenig Wasser (kalt) aus-

gewaschen wurde, wird untersucht (Sm. P.-bestimmung 216—220 Grad). Das meist nicht ganz reine Saccharin muss nochmals in Lauge unter Zusatz von Tierkohle umgelöst und nochmals mit Mineralsäure ausgefällt werden. (Kontrolle auf Reinheit.)

Umwandlung von Saccharin in Orthosulfamidobenzoesäure (Orthosäure). 50 kg Saccharin werden in einem emaillierten Eisenkessel in 50 L. Wasser und 100 kg Natronlauge (30 %ig) bei 80—90 Grad gedämpft, bis ein entnommener Tropfen nicht mehr süss schmeckt. Sodann lässt man über Nacht stehen und syphoniert unter Rühren und Kühlung (nicht über 50 Grad) ca. 34 kg Salzsäure 30 %ig hinzu und lässt wieder über Nacht stehen. Die Fällung wird am nächsten Tag filtriert, mit ca. 16 L. Wasser nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 57—58 kg Orthosäure (Sm. P. 152—154); dieselbe schmeckt bitter.

Aus 100 T. Orthosäure erzielt man durch Anhydrisierung wieder ca. 80 T. Saccharin.

Oxydation von Amid. Es ist ratsam, wenn das Rohamid vor der Oxydation einem Reinigungsprozess unterworfen wird, da man sonst leicht statt Saccharin die o-Sulfaminobenzoesäure erhält neben viel Para-Sulfaminbenzoesäure. Auch bei zu stark alkalischer Oxydation ist die Möglichkeit der Orthosäurebildung vorherrschend. Eine weitere Möglichkeit besteht bei unrichtig geleiteter Oxydation in der Bildung eines bitteren Stoffes, der die Formel

C——NH
SO_2
CH
SO_2—NH_2

haben soll und mit Lauge beim Kochen in o-Amid + o-Sulfaminobenzoesäure gespalten wird. (Siehe Oxydation.)

Kocht man nach der Oxydation die Saccharinnatriumlösung mit überschüssigem Kali längere Zeit, dann bildet sich die o-Sulfaminbenzoesäure fast ausschliesslich. Diese kann dann leicht aus der Lösung mit Salzsäure ausgefällt werden. Dasselbe kann erreicht werden, wenn man den Manganschlamm, der ca. 20 % freies Alkali enthält, das durch Herauswaschen nicht herausgeht, im Autoklaven bei 160 Grad erhitzt, die Lösung alsdann entfärbt und

mit Salzsäure fällt. Beim Fällen muss man berücksichtigen, dass die Parasäure, die nicht vollständig bei der Oxydation techn. gereinigter Amide herausgeht, mitausfällt. Wird eine Saccharinlösung mit Lauge stark gekocht, so spaltet sich die interimistisch gebildete Orthosäure in Ammoniak und o-Sulfobenzoesäure (Sm. P. 141). Durch Kochen mit Salzsäure kann dasselbe erreicht werden.

Reinigen von Abfallamiden: Wenn man tech. Sulfonamid, welches ca. 75 % o-Amid enthält aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert, so gewinnt man reines o-Amid (Sm. P. 152—153) und ein Abfallamid, welches aus ca. 70 % Para und 30 % Orthoamid besteht und durch Kristallisation sehr schwer weiter zu trennen ist. Dieses letztere kann man aber mit Chlorsulfonsäure in die Toluolsulfochloride überführen, die durch abermaliges Ausfrieren ein Gemisch von 70 % Ortho und 30 % Parachlorid liefern. Aus diesem stellt man wieder das Amid mit Ammoniak oder Ammonkarbonat her und reinigt dasselbe wieder nach einer praktischen Methode. Ausbeute an Orthoamid ca. 40 %. Das Abfallamid wird mit neuen Portionen wieder verarbeitet. Man trägt in 120 kg Chlorsulfonsäure bei 60—100 Grad ca. 171 kg Abfallamid ein, erhitzt noch einige Stunden auf 90—100 Grad und giesst das Reaktionsprodukt auf Eis. Ausbeute fast quantitativ.

Aus Abfallamiden, auch Metamid genannt, konnten bei Sm. P. von 127—138 bis 40 %, aus solchen von 110—113 Grad bis 12 % an Saccharin gewonnen werden. Mittlere Durchschnittszahlen bewegen sich zwischen 25 % und 30 % Saccharinausbeute.

Toluolrückgewinnung aus Sulfochloriden: Mischt man o-Toluolsulfochlorid mit Kohle und Schwefelsäure und erhitzt das Gemenge mit überhitztem Wasserdampf unter Druck, so erhält man neben Salz- und Schwefelsäure Toluol. (D. R. P. 35211, Ber. 20; 900, [1887]).

Toluolsulfamidreinigung: (D.R.P. 77435, 76881). Das Rohamid wird gerade in Natronlauge bei entsprechender Verdünnung in der Wärme aufgelöst und mit Mineralsäure in der Weise gefällt, dass gerade etwas Para-amid mitfällt (Mikroskop). Das Metamid (Ortho + Para-amid) lohnt sich praktisch in normalen Zeiten weiter auszubeuten kaum.

170 kg Rohamid (körnige Struktur, gelb) wird in 40 kg Aetznatron und 300—400 L. Wasser gelöst, abfiltriert von Verunreinigungen (harzigen Rückständen aus Kondensationsprodukten, entstanden bei der Amidierung) und mit 153 kg 20 %iger Salzsäure unter Rühren eine erste Fällung vorgenommen (Sm. P.-bestimmung 148—151), dann abschleudern und das Filtrat mit Abfallsäure fällen (Paraamid neben Orthoamid).

Oxydation: Bei unrichtiger Oxydation (zu rascher Zugabe von Permanganat, zu hoher Temperatur, zu grosser Konzentration, zu starker Alkalität) erhält man neben Orthosäure auch o-Sulfobenzoesäure vom Sm. P. 141, wobei sich unter Umständen die Hälfte des Amids in der Art umsetzen kann. (Fraktionierte Trennung). D. R. P. 35211 (1886).

Um sich zu überzeugen, ob sich mit Säuren aus der hellgelben Oxydationslösung noch Saccharin ausscheidet, setzt man der Lösung reines Kochsalz zu und rührt um. Tritt eine Trübung, verbunden mit kristalliner Ausscheidung ein, dann ist dieselbe auf Saccharin zu prüfen, indem man die Kristalle unter dem Mikroskop betrachtet. Besteht die Trübung nach Zusatz von etwas kaltem Wasser nicht mehr, resp. tritt Auflösung ein, dann rührt dieselbe nur von einer Ausscheidung (NaCl) her, die keine Saccharinausscheidung bedeutet.

Kristallose in Griesform: Die ca. 28 Grad Bé starke, neutrale ca. 50° warme Saccharinlauge wird in kleine, verzinnte Becken gefüllt; die sich bei der Abkühlung bildenden Kristalldecken werden alle 2 Stunden gebrochen, sodass dieselben an den Boden sinken. (Nicht zu viel umrühren, da sonst zuviel Pulver entsteht.) Das Kristallgries wird in Säcken ausgeschleudert.

Die **Fabrikation** von **Saccharin-Tabletten:** Handelsreinsaccharin und reines, pulveriges Natriumbikarbonat, deren Feuchtigkeitsgehalt man zuerst in je einer separaten kleinen Probe genau ermittelt hat, um das Mischungsverhältnis auf trockenes Material berechnet, auf den gewünschten Süssigkeitsgrad genau einstellen zu können, werden nach dem Abwägen in einer geschlossenen verzinnten Rotiertrommel gut durchmischen gelassen (ca. 10-20 Min.). Diese Mischung wird in einem elektrischen Trocken-

schrank auf flachen verzinnten Blechen in dünnen Lagen bei max. 32—36 Grad getrocknet und kommt dann direkt nach Abkühlen auf etwa 18—20 Grad in die Tablettiermaschine. Es muss darauf geachtet werden, dass nur sehr feine, vorher gut gesiebte Pulver zur Anwendung kommen, um Störungen bei der Pressung möglichst zu vermeiden. Die Tabletten werden zweckmässigerweise nochmals gesiebt, um dieselben von Bruchstücken und anhängendem Pulver zu trennen. Dieselben sind tunlichst vor Nässe zu schützen, da sie sich sonst langsam unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzen und hierdurch die Lösungsfähigkeit im Wasser bedeutend herabgesetzt wird. (Kontrollanalyse.) Die Einrichtung einer Staubsammelkammer aus Holz mit Vakuumapparat ist unerlässlich, um Verluste, die bis auf 2 % des Saccharingemisches ansteigen können, möglichst zu vermeiden und somit den modernen, hygienischen Ansprüchen der Arbeiter gleichzeitig gerecht zu werden.

Für die Herstellung von Linsen empfiehlt es sich, Tablettiermaschinen mit einer Leistungsfähigkeit von mindest 25—30 kg Linsen pro 12 Stunden anzuwenden.

16. Versuche zur Darstellung eines Disaccharins.

Wir haben am Anfange dieser Schrift bereits erwähnt, dass Eingriffe in das Molekül einer chemischen Verbindung oftmals einschneidende Veränderung bezüglich der geschmacklichen Eigenschaften zur Folge haben. Anderseits ist es den Chemikern gelungen, durch Vervielfältigung gewisser charakteristischer Gruppen innerhalb eines Moleküls eine Potenzierung des physiologischen Wirkungswertes zu erreichen. Erinnert man sich z. B. an das Sulfonal, ein Dimethyldiäthylsulfonmethan und an das Trional, ein Aethylmethyldiätylsulfonmethan, so weiss man, dass es gelungen ist, durch Potenzierung der Aethylgruppen den physiologischen Wirkungskreis zu erhöhen; denn das Trional wirkt etwa anderthalb mal so stark wie das Sulfonal und das noch später gefundene Tetronal (das Diäthylsulfondiäthylmethan) hat ungefähr die doppelte Wirkung des Sulfonals, während andernteils das Dimethylsulfondimethylmethan gar nicht schlafmachend wirkt.

M. Cérésole und E. Sonnenfeld in Zürich haben nun, durch oben erwähnte Tatsachen angeregt, im Jahre 1912 versucht, ein Disaccharin herzustellen. Sie bedienten sich hierzu als Ausgangsmaterial des Metaxylidins. Die Reihe dabei erhaltener Zwischenprodukte ist aus nachstehendem Schema ersichtlich.

CH_3, CH_3, NH_2 — m-Xylidin $\xrightarrow[H_2SO_4]{\text{rauch}}$ CH_3, CH_3, SO_3Na, NH_2 — 1,3-Xylol-4-amido 6-sulfonsaures Na. nach Ber. 16, 193. $\longrightarrow$ CH_3, CH_3, SO_2, $N{\equiv}N$, O — Diazoxylolsulfosäure.

↓

CH_3, CH_3, SO_3H, SO_2H — m-Xylolsulfosulfinsäure (nach Gattermann) $\xleftarrow[K_2CO_3]{KMnO_4}$ CH_3, CH_3, SO_3H, SO_3H — m-Xyloldisulfosäure (nach Pfannenstiel) I. pr. Ch. [2] 46, 152 + $SO_2<^{OH}_{Cl}$ → CH_3, CH_3, SO_2Cl, SO_2Cl — m-Xyloldisulfochlorid (Sm. P. 125—125)

↓

CH_3, CH_3, SO_2NH_2, SO_2NH_2 — m-Xyloldisulfoamid. (Sm. P. 249) $\xrightarrow{KMnO_4}$ $COOH$, $COOH$, SO_2NH_2, SO_2NH_2 $\xrightarrow{HCl}$ $NH<^{CO}_{SO_2}$ … $^{CO}_{SO_2}>NH$ — Disaccharin.

Das Di- oder Bisaccharin, welches einen Zersetzungspunkt von 295—300 Grad aufwies, ist ein farbloser Körper, der sich in Natronlauge glatt auflöst. Geschmacklich betrachtet, ist es jedoch in die Klasse der Bitterstoffe einzureihen oder genauer genommen in die Reihe der geschmacklosen chemischen Verbindungen aufzunehmen. Die stereochemische Vorstellung zeitigte hier somit im Vergleich zur erwarteten physiologischen Wirkung eine starke Divergenz, ein erneuter Beweis dafür, dass ein erhöhtes Molekulargewicht oder eine Vervielfältigung bestimmter charakteristischer Gruppen innerhalb eines Moleküls nicht in jedem Falle eine Potenzierung des erwarteten physiologischen Wirkungswertes zur Folge hat.

Darstellung von Thiosaccharin.

1914 wurde von Anna Mannessier in der Gaz. chim. ital. 44, I, 703 (1914) ein Thiosaccharin beschrieben, das aus Saccharin und Phosphorpentasulfid bei 180—220 Grad hergestellt

wurde. Dasselbe ist von goldgelber Farbe und kristallisiert in prismatischen Nadeln, die einen Sm. P. von 180 Grad aufweisen, ist wenig löslich in kaltem Wasser; die Lösung ist schwach sauer und bitter. Mit Alkalien kann unter Auflösung Saccharin zurückgebildet werden. Ein dabei als Nebenprodukt auftretender Körper schmolz bei 98°.

17. Der Saccharinschmuggel.

Der Saccharinschmuggel in Länder, die auf Saccharin einen hohen Einfuhrzoll gelegt oder die Einfuhr direkt verboten haben, ist seit diesen Regierungsdekreten zu voller Blüte gelangt. Die Verfügungen, welche erlassen wurden, waren somit zur Hauptsache erfolglos, haben jedoch mitveranlasst, dass der Name Saccharin im Volke etwas in Misskredit geraten ist. Heutzutage ist es jedoch anders geworden, da man ohne Saccharin als Versüssungsmittel infolge des Zuckermangels einfach nicht auskommt und selbst die Regierungen diesem Präparat grosse Beachtung schenken. Und warum sollte dies nicht so sein, blickt Saccharin doch auf eine, praktisch gesprochen, erfolgreiche Vergangenheit zurück, wie sie nur wenigen chemischen Präparaten beschieden war, die als Geschmackskorrigens zu dienen haben. Der Schmuggel blüht also ruhig weiter. So hat man, um von tausenden einige Beispiele zu geben, das Saccharin in Wagen mit doppeltem Boden oder in Fässern unter einer Chlormagnesiumschicht, oder in Blechdosen eingelegt in umgossenes Harz, oder als Champagner eingeschmuggelt. Velofahrer haben ihre Pneus mit Saccharin gefüllt, Frauen haben Pulversäcke in ihre Kleider eingenäht usw. Besonders stark soll der Schmuggel von Saccharin nach Oesterreich und Russland sein. Ein anschauliches Bild von dem Umfange des Saccharinschmuggels gibt eine frühere Zeitungsnotiz aus Singen. Es heisst darin: „Am Donnerstag wurden ganz ungewöhnlich grosse Fänge gemacht. Morgens erwischte man ein „süsses Mädel" mit 25 Pfund Tabletten, und in dem nachmittags ankommenden Schnellzug wurden in einem Württemberger Wagen 95 kg Saccharin gefunden. Ein Begleiter dieses Transportes wurde verhaftet. In einem Nachtzug wurden abermals vier Handtaschen mit zusammen 40 kg Saccharin aufgefunden und zwei Herren

verhaftet. Das Amtsgefängnis zu Radolfzell ist zurzeit derart mit Saccharinschmugglern überfüllt, dass 17 von ihnen nach Stockach gebracht werden mussten."

Die Saccharinschmuggler.

Der Vollständigkeit halber und weil die wenigsten Leute über das Wesen des Saccharinschmuggels unterrichtet sind, möge hier ein Artikel Aufnahme finden, der seinerzeit in einer Berlinerzeitung 1912 zur Publikation gelangte.

Trotz der zahlreichen Verhaftungen und Aburteilungen, die besonders die badischen Gefängnisse derart füllen, dass darin ständig Platzmangel herrscht und die Gefangenen öfter abgeschoben werden müssen, steht der Saccharinschmuggel in hoher Blüte. Auch die hohen Geldstrafen, die zu zahlen sind, vermögen die ergriffenen „Schwärzer" und „Schwärzerinnen" nicht abzuschrecken. Bekanntlich müssen für jedes als eingeführt nachgewiesene Kilo Saccharin Mk. 30.— Wertersatz geleistet werden. Das beschlagnahmte Gut wird den Steuerbehörden zur Verfügung überwiesen, die es für die Staatskasse an die in Deutschland konzessionierte Fabrik zum Herstellungswerte abgeben. also für einige Mark und etliche Pfennige. Das Gut darf aber auch an eine bestimmte ausländische Fabrik zu diesem Preise verkauft werden; und so kommt es, dass ein und dieselbe Ware wiederholt geschmuggelt wird. Die Schmuggler sind häufig nicht die eigentlichen Schuldigen. Oft werden durch die ausländischen Saccharinhändler in Not befindliche Personen aufgesucht, bei denen sie sich als Retter in der Not aufspielen. Mit beredten Worten schildern sie die Leichtigkeit des Schmuggels, den enormen Verdienst dabei und bezeichnen die Strafe, die natürlich nur dann verhängt werden könne, wenn man so dumm wäre, dem Grenzer in die Arme zu laufen, als kaum nennenswert. Bei Gerichtsverhandlungen tut es einem oft weh, zu sehen, wie die Aermsten verurteilt werden müssen, während die eigentlichen Schuldigen unfassbar sind.

Das geschmuggelte Saccharin ist in Deutschland zum grössten Teil nur Durchfuhrgut: hier bleiben höchstens 5—10%. Der grösste Teil geht nach Oesterreich, der kleinere Teil nach Russ-

l. Ueber Deutschland geht die Ware nur, um die österreichi-
ən Grenzbehörden zu täuschen, weil alle Sendungen aus dem
land nach Oesterreich besonders sorgfältig nach Saccharin
chsucht werden. Und nach Oesterreich-Ungarn wird deshalb
Vorliebe geschmuggelt, weil dort der Handel mit dem Süßstoff
ist, auch ist der Verbrauch in beiden genannten Ländern
hter. Beliebte Wechsel und Lagerplätze in Deutschland sind:
rlsruhe, Stuttgart, Freiburg i. B., München, Nürnberg, Dresden,
pzig, Breslau und auch Berlin. Es kommt mitunter vor, dass
s Gut erst nach Deutschland und dann nach Holland, oder
lgien geschmuggelt wird. Von dort erfolgt dann der Versand in
sten nach Oesterreich, deren Inhalt als Bücher, Eisenwaren und
rgl. deklariert wird. Der Verdienst ist dann, wenn das Gut so
osse Reisen machen muss, allerdings nicht mehr gross. In
eutschland ist bekanntlich auch die geheime Durchfuhr verboten
ıd wird wie Schmuggel bestraft. Wird z. B. in Oesterreich ein
hmuggler festgenommen und stellt es sich heraus, dass er den
eg über Deutschland genommen hat, so erfolgt nach Verbüssung
ər Strafe in Oesterreich seine Auslieferung an Deutschland, wo
ɔermals Bestrafung wegen desselben Vergehens erfolgt. Und wenn
in Schmuggler zurückkehrt und wird dann erkannt, so erfolgt
benfalls Verhaftung und Bestrafung. Die doppelte Bestrafung
vird gewöhnlich als Härte empfunden, und in den Volkskreisen
ieht man in den Schmugglern einen Märtyrer.

Die Schmuggler erhalten vom Saccharinhändler im Auslande,
ler oft der Organisator der Schmuggelzüge ist, folgende Honorare:
m Grenzschmuggel, der als das Leichteste bezeichnet wird, Mk. 1.—
ınd für das Fortschaffen aus der Grenzzone Mk. 3.— für das Kilo.
Darin sind meist alle Spesen mit inbegriffen. Die „Schwärzer“
riskieren also für kargen Lohn (denn mehr ist es nicht und die
Grossisten nennen diese Leute auch nur Lohnschmuggler) oft
riesige Geldstrafen neben den Gefängnisstrafen bis zu 6 Monaten.
Häufig kommt es sogar vor, dass man Kinder gegen ein Trink-
geld gewinnt, ein „Paketchen“ an einen näher bezeichneten Ort
jenseits der Grenze zu tragen. In neuester Zeit arbeiten die badi-
schen, württembergischen, bayrischen und österreichischen Grenz-
behörden durch das Zollkartell zwischen Deutschland und Oester-

reich Hand in Hand. Allein Oesterreich führt ein Saccharinschmuggler-Verzeichnis, das schon über 1700 Personen aufführt; jeder Schmuggler ist dort auf einer Karte verewigt, die alles enthält, was dem Schmuggler peinlich sein muss, oft sogar auch seinen Fingerabdruck. Die Namen und Erkennungszeichen aller Schmuggler teilen sich die deutschen und österreichischen Behörden jetzt gegenseitig mit, und wenn z. B. der deutschen Behörde bekannt wird, dass irgendwo ein Schmugglereinfall nach Oesterreich geplant wird, so wird dies sofort allen Grenzämtern drahtlich übermittelt. Die Schmuggler erfinden deshalb immer wieder neue Tricks, um den Behörden ein Schnippchen zu schlagen. So verarbeitete man Zement zusammen mit Saccharin zu Kunststeinen, z. B. zu Zementröhren, und brachte sie in Wagenladungen über die Grenze. Oder man löste Wachs mit Saccharin in Aether, formte daraus Kerzen, sandte sie nach Einsiedeln und liess sie dort im Kloster weihen. Diese geweihten Kultusgegenstände wurden an eine eigens gegründete Devotionalienhandlung in Wien geschickt. Dort wurden sie mit Natronlauge ausgezogen und aus der Lösung mit Salzsäure reines kristallinisches Saccharin gefällt. Kürzlich wurde folgender Trick erfunden: in einem Lattenverschlag sind 12 Blechbüchsen: 10 mit Saccharin und 2 mit Tinte, von denen eine oben und eine in der Mitte sich befindet. Das ganze ist mit dünnem Sackstoff überzogen. Der Transportbegleiter hatte lediglich den Auftrag, die mittlere Tintenbüchse beim Transport zu beschädigen, so dass die Tinte auslief und alles befleckte. Der Grenzwächter sah also Tinte in der Mitte und wenn er doch noch kontrollieren wollte, so liess er sich die oberste Büchse öffnen, und die enthielt auch Tinte. Das ging eine Zeit lang; schliesslich kam man dahinter, und bald sass die ganze Schmuggler-Gesellschaft — in der Tinte.

18. Saccharingesetzgebung.

Zum Schutze der einheimischen Rübenzuckerindustrie und teils aus fiskalischen Gründen haben einige Staaten, voran Deutschland und Oesterreich im Jahre 1902 (7. Juli) ein Süßstoffgesetz erlassen.

Direkte Veranlassung hierzu gab die umfangreiche Verwendung von Saccharin in der Industrie, namentlich bei der Darstellung der Saccharinsyrupe, die sich mit Hülfe des neuen Süßstoffes viel billiger und haltbarer herstellen liessen, da weder das Saccharin, noch der Stärkesyrup besteuert waren, während Rübenzucker hoch besteuert wurde. In einer Eingabe des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches an den damaligen Reichskanzler, verlangten die Gesuchsteller die Prüfung der Saccharinfrage, insbesondere die Besteuerung des Süßstoffes, darauf hinweisend, dass der Verbrauch an Rübenzucker sich stark vermindere und damit die ganze Rübenzuckerindustrie gefährde. Die Folge davon war, dass das Süßstoffgesetz zur Einführung gelangte. (Siehe Rob. Stutzer, das Fahlberg'sche Saccharin, Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1890.)

Einer Umgehung dieser Zuckersteuer kann jedoch entgegengetreten werden, ohne dass die Fabrikation oder der Handel in Saccharin eine Einschränkung erfahren, indem man die Fabrikanten oder Verkaufszentralen verpflichten könnte, eine Steuer zu entrichten, die in einem gewissen Verhältnisse zu der Süsskraft von Saccharin und derjenigen des Zuckers steht, d. h. dass für 1 kg Saccharin 550 × dieselbe oder ein bestimmter Bruchteil, da Saccharin kein Nährmittel ist, der Steuer wie dieselbe für 550 kg Zucker belastet wird, erhoben würde.

Die wichtigsten Punkte sollen hier erwähnt werden, im Uebrigen sei auf das deutsche Gesetz selbst verwiesen. (Ausführlicheres in Cohn, Geschmackstoffe, Berlin.)

§§ 1 bis 3. Süßstoffe sind künstlich gewonnene Süssmittel, die stärker süssen als Zucker ohne entsprechenden Nährwert. Süßstoff darf, mit Ausnahme von einer bestimmten Fabrik, nicht hergestellt und zum Versüssen von Nahrungs- und Genussmitteln,

die verkauft werden sollen, benutzt werden. Es ist verboten, Süßstoff vom Auslande einzuführen.

§§ 4 und 5. Die Abgabe von Süßstoff darf von der herstellenden Fabrik nur an Apotheken und solche Personen geschehen, welche amtliche Erlaubnis zum Bezuge besitzen. Diese Erlaubnis ist nur zu erteilen: a) an Personen, welche den Süßstoff zu wissenschaftlichen Zwecken verwenden wollen; b) an Gewerbetreibende zum Zweche der Herstellung von bestimmten Waren, für welche die Zusetzung von Süßstoff aus einem die Verwendung von Zucker ausschliessendem Grunde erforderlich ist; c) an Leiter von Kranken-, Kur-, Pflege- und ähnlichen Anstalten zur Verwendung für die in der Anstalt befindlichen Personen; d) an die Inhaber von Gast- und Speisewirtschaften in Kurorten, deren Besuchern der Genuss mit Zucker versüsster Lebensmittel ärztlicherseits untersagt zu werden pflegt, zur Verwendung für die im Orte befindlichen Personen. Die Erlaubnis ist widerruflich. Die Apotheken dürfen den Süßstoff nur unter ganz bestimmten Bedingungen weiter geben, und zwar nach § 10 der Ausführungsbestimmungen: 1. gegen Vorlegung eines amtlichen Bezugsscheines; 2. gegen schriftliche, mit Ausstellungstag und Unterschrift versehene Anweisung eines Arztes, Zahnarztes oder Tierarztes, jedoch nicht mehr als bis zu 50 gr Süßstoff auf einmal; 3. Süßstofftäfelchen von höchstens 110facher Süsskraft in Fabrikpackung von nicht mehr als 25 Stück mit zusammen nicht über 0,4 gr Gehalt an reinem Süßstoff dürfen auch ohne ärztliche Anweisung abgegeben werden.

Schweiz. Gesetzsammlung. Bundesratsbeschluss betr. künstl. Süßstoffe, vom 6. Juli 1917. (Zu Art. 118 der Verordnung vom 8. Mai 1914.) Mischungen künstl. Süßstoffe mit andern Substanzen in Form von Tabletten, Pulvern, Lösungen etc. müssen mindest 20 % des reinen Süßstoffs enthalten.

Künstliche Süßstoffe müssen unter richtiger Sachbezeichnung (z. B. als Saccharin, Dulcin) und Mischungen derselben mit anderen Substanzen unter Angabe ihrer Bestandteile in den Verkehr gebracht werden. Die Bezeichnungen müssen auf der Verpackung (Gefässen, Umhüllungen etc.) in nicht verwischbarer, deutlicher Schrift angebracht sein.

Uebertretungen dieser Vorschriften seitens der Fabrikanten und Verkäufer werden nach den Strafbestimmungen zum Eidg. Lebensmittelgesetz geahndet.

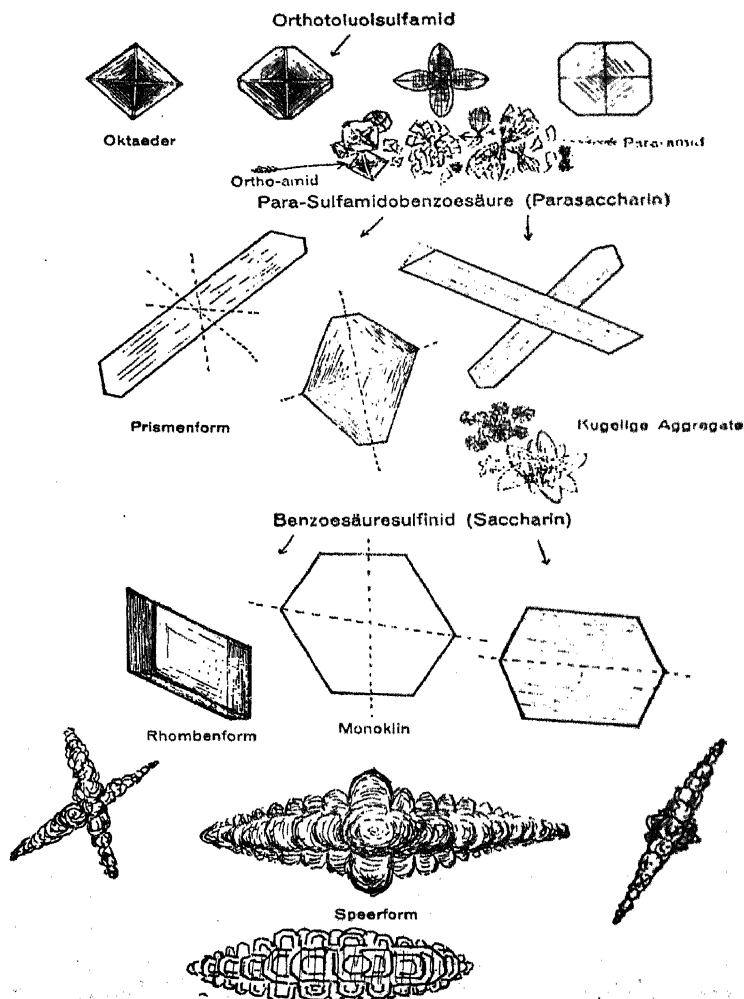
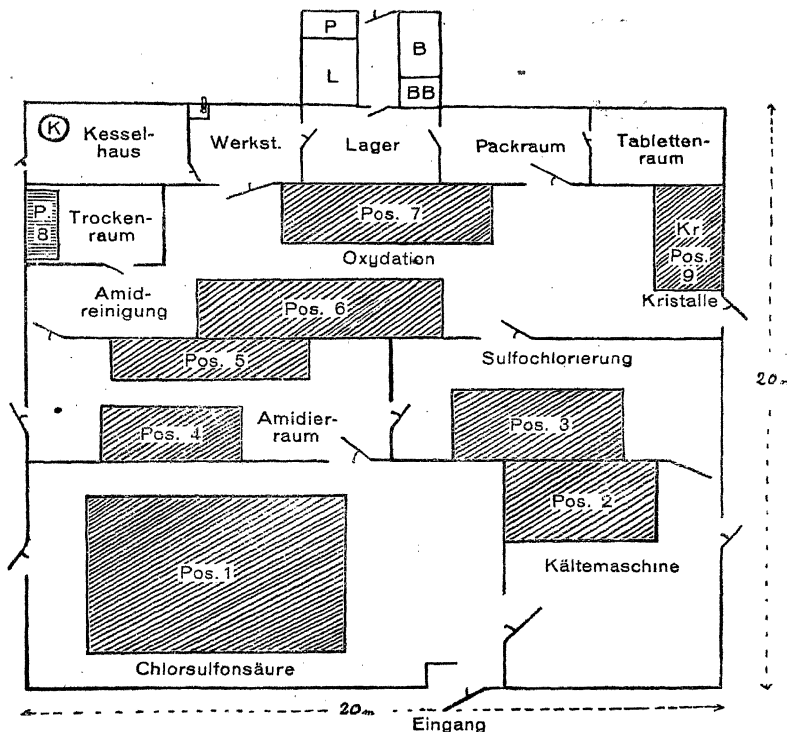
19. Schlusswort.

Nach den vorangegangenen Darlegungen haben wir Saccharin in vernünftigen Dosen als einen sozusagen unschädlichen, kontrollierbaren Stoff, der seinen Zweck insbesondere während der Kriegszeit, in welcher er direkt zu einem, für bestimmte Kreise unentbehrlichen Ersatzprodukt für Zucker geworden ist und noch weiter erfüllen wird, kennen gelernt. Der freien Fabrikation desselben mussten allerdings gegenüber normalen Zeiten gewisse Einschränkungen auferlegt werden, da das Ausgangsmaterial, das Toluol, zufolge seiner andern Verwendungsmöglichkeit zur Darstellung von Sprengstoffen (Trotyl) nur in sehr beschränktem Masse erhältlich war. Es hat diese Tatsache mitveranlasst, dass für Saccharin auch in der Schweiz enorm hohe Preise bezahlt wurden, die den Normalinlandpreis um das ca. 30—40fache, den Exportpreis um das ca. 100fache überstiegen. Solange der Krieg noch wütet, sind daher weitere Exportpreissteigerungen zu erwarten. Saccharin beansprucht daher zurzeit, insbesondere was seine Verwendungsmöglichkeiten anbetrifft, steigendes Interesse.

Die strengen Schutzmassnahmen und die Vorschriften, die seinerzeit gegen die allgemeine Verwendung des Süßstoffs erlassen worden sind, haben z. Z. in verschiedenen Staaten, hauptsächlich den kriegführenden, einer andern Auffassung Platz gemacht. Die, in den meisten europäischen Ländern zufolge kriegerischer Massnahmen eingetretene Zuckernot hat dazu geführt, dass die Verwendung des Saccharins nicht nur gestattet, sondern sogar in der Presse empfohlen worden ist und kann man sich ohne weiteres damit einverstanden erklären, dass ausschliesslich Genussmittel, wie Liköre, Limonaden, künstliche alkoholfreie Getränke, bei welchen der Zucker nur wegen des Geschmackes, nicht als Nahrungsmittel zugesetzt wird, unter genauer Deklaration und im Rahmen einer, die Gesundheit nicht beeinträchtigenden Dosierung,

versüsst werden. Man lasse sich dabei jedoch stets von dem Grundsatze leiten: Wirkt nur in geringer Dosis geschmackverbessernd und süssend.

Zum Schlusse möge es dem Verfasser (Adresse im Vorwort) gestattet sein, einen verehrlichen Leser dieser Abhandlung zu bitten, um das Studium über Fabrikation und Handel sowohl, als auch der physiologischen Eigenschaften der Süßstoffe mitweiterfördern und erweitern zu können, auf gemachte diesbezügliche Beobachtungen und Erfahrungen jeglicher Art insbesondere während der Kriegsjahre aufmerksam und denselben auf allfällige Irrtümer gefl. hinweisen zu wollen.

20. Kristallformtabelle.

21. Plan einer Saccharinfabrik.

Pos. 1: 1 Entwicklungskessel für Salzsäuregas aus säurebeständigem Guss, mit Rührwerk und Salzeinlauftrichter, Bisulfatablaufrohr, Temperatur- und Druckmessern, Abgasleitung.
1 Entwicklungskessel für Schwefelsäureanhydridgas (SO_3) aus säurebeständigem Guss, Temperatur- und Druckmessern, Abgasleitung.
1 Reaktionsturm, Salzsäureturm nebst Tourills.

Pos. 2: 1 Eismaschine zur Herstellung der Kühllauge, mit Ammoniak oder Kohlensäurefüllung für Temperaturen bis —10 Grad C.

Pos. 3: 2—3 Sulfochlorierkessel mit Kühlmantel, Rührwerk, Thermometerstutzen, Salzsäureabgasleitung aus Steinzeug, Salzsäureturm, Druckleitung.
1 verbleiter Holzbottich mit Rührwerk, Gasabsaugventilator, Dekantiertöpfen aus Steinzeug, Oelzentrifuge.

Pos. 4: 1 Destillierblase für Ammoniakablauge mit Kühler.

Pos. 5: 1—2 Amidierkessel aus Gusseisen mit Dampf- und Kühlmantel, Zentrifuge, Rührwerk.

Pos. 6: 2—3 Holzbottiche mit Rührwerken aus Holz und Auflöskessel aus Eisen mit Eisenrührrührwerk, Zentrifuge und Druckpumpe.

Pos. 7: 1 Auflöskessel mit Heizschlangen und Kühlschlangen aus Eisen, Rührwerk.
1 Eisenzentrifuge mit Reservoir, Druckpumpe.
3 Holzbottiche mit Rührwerken aus Holz, Holznutsche, Vakuumpumpe mit Kessel,
1 Kupferzentrifuge.

Pos. 8: 1 Trockenschrank Steinzeugexhauster, Siebmühle, Mischtrommel, Tablettiermaschine.